

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Centre Eau, Terre et Environnement

**Développement d'un procédé de lavage de sol
pour le traitement simultané des HAP et du
plomb**

Par

Julia Mouton

DESS Prévention des Risques et des Nuisances Technologiques

M.Sc. Chimie des Matériaux et Interfaces

B.Sc. Chimie fondamentale

Thèse présentée

pour l'obtention du grade de

Philosophie Doctor (Ph.D.) en Sciences de l'Eau

Jury d'évaluation

Examineur Externe

Professeur Catherine Mulligan

Université Concordia

Examineur Externe

Professeur Peter Jones

Université de Sherbrooke

Examineur Interne

Professeur Richard Martel

INRS-ETE

Codirecteur de recherche

Professeur Jean-François Blais

INRS-ETE

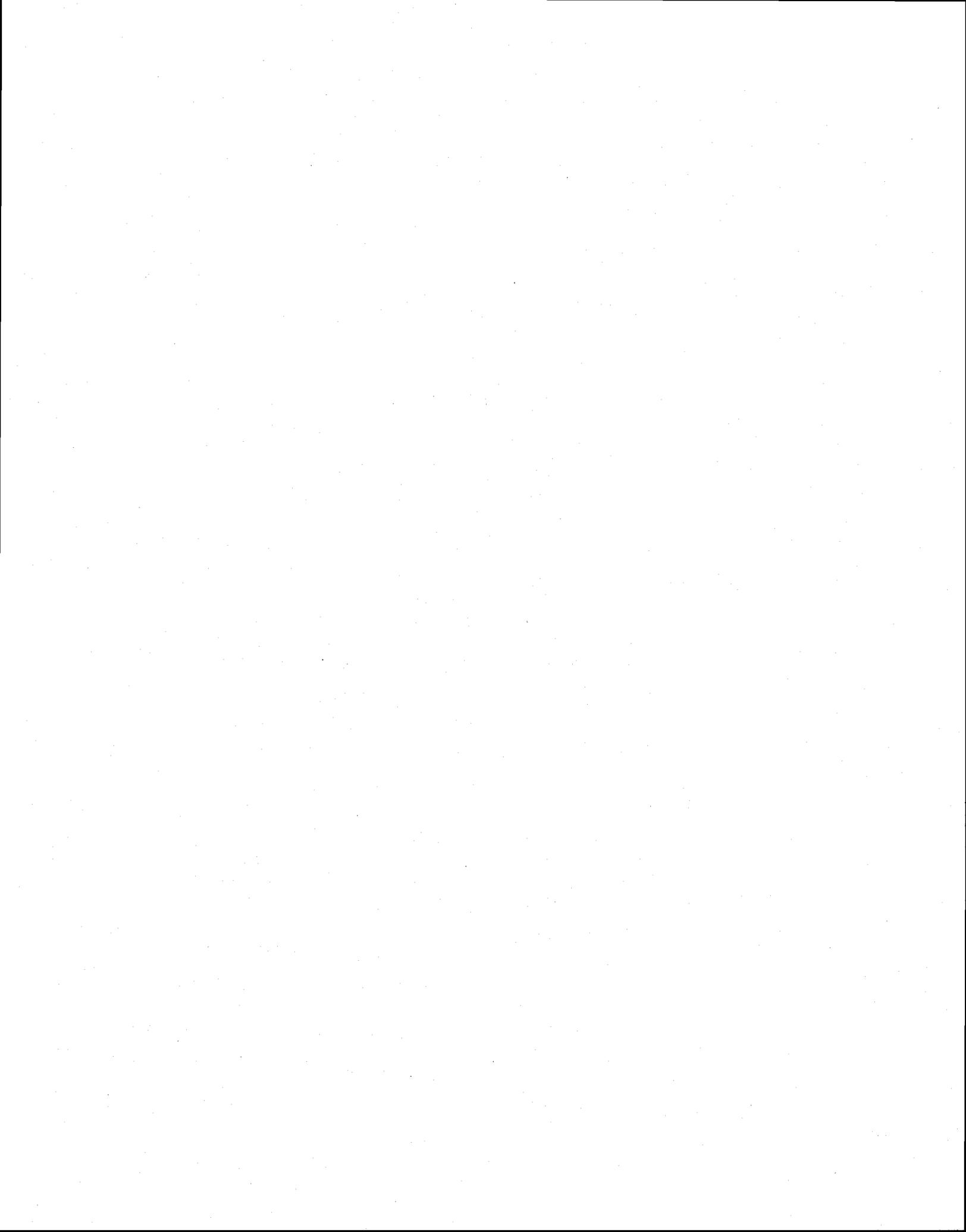
Directeur de recherche

Professeur Guy Mercier

INRS-ETE

Mai 2008

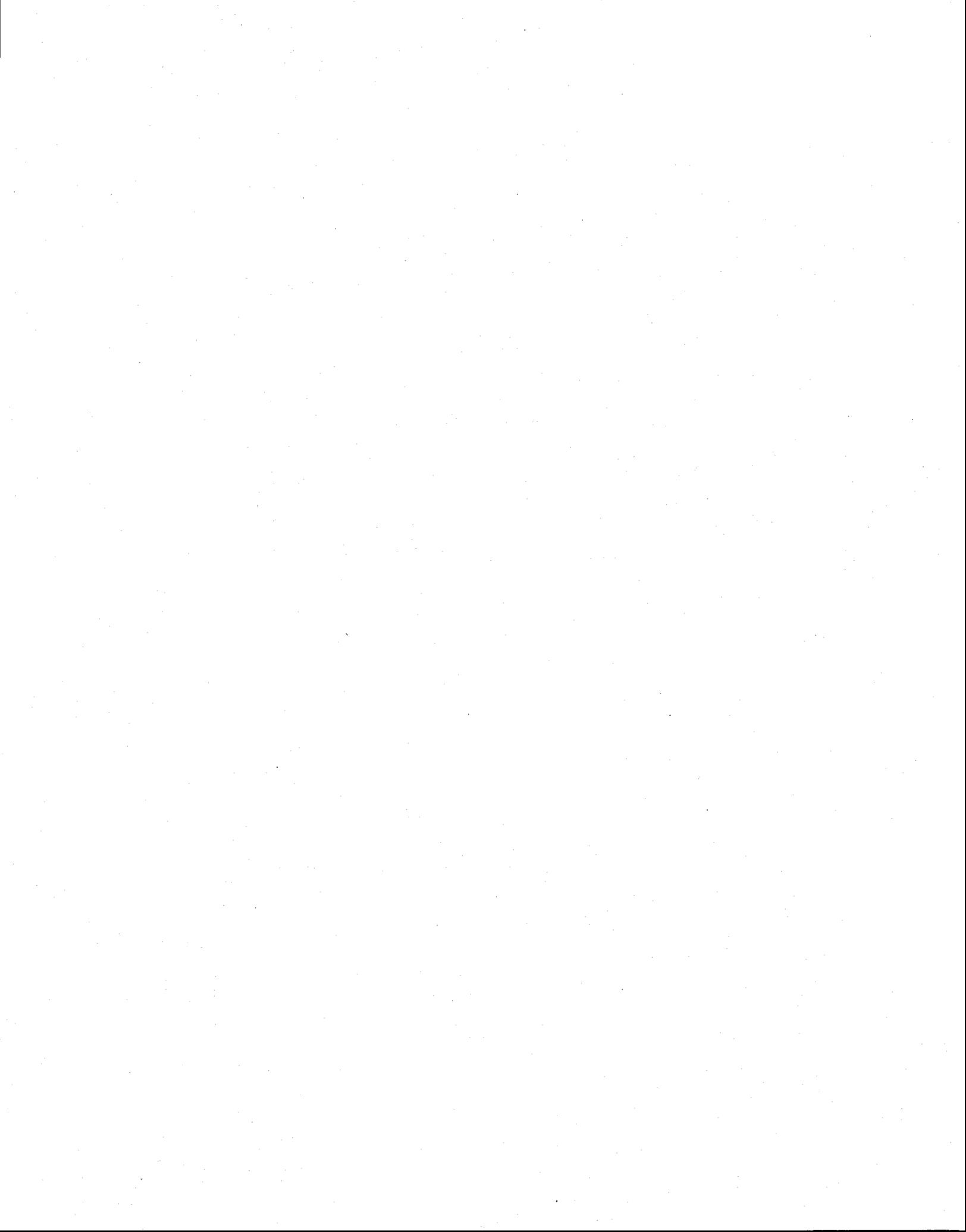
© Droits réservés de Julia Mouton



À ma sœur Anne,

*Now we can't change the world
No we can't change the world
It's been done by someone long ago.*

(Keren Ann 2007)



RESUME

Le XXI^e siècle, ère du Développement Durable, marque une prise de conscience de taille : la gestion des déchets et des contaminants générés par l'Homme. Les recherches sur le traitement de matières contaminées sont nombreuses et ce pour diverses matrices (sols, sédiments, boues d'épuration, résidus industriels, etc.) et par divers modes de traitement *ex situ* ou *in situ* (biologique, physico-chimique, thermique). Si beaucoup de procédés de traitement de sols contaminés se voient commercialisés de par le monde, très peu proposent un traitement simultané de contaminants organiques et inorganiques. Ce projet cible des contaminants hautement toxiques (HAP et plomb), aux propriétés fondamentalement différentes, et se place au cœur d'une problématique contemporaine : dépolluer à moindre coût. Le défi scientifique inhérent au projet résulte des différences fondamentales des propriétés des contaminants visés (organiques et inorganiques) ainsi que dans l'hétérogénéité de distribution des contaminants organiques au sein de la matrice. Les seuils réglementaires définis dans ce projet comme seuils de référence relatifs à la qualité des sols, sont les seuils établis par la politique de protection et de réhabilitation des terrains contaminés du Québec.

L'objectif ultime de ce projet concerne le développement d'un procédé de traitement de sols contaminés par des HAP et du plomb, de manière simultanée au sein d'un même réacteur, qui soit simple, fiable, économiquement applicable, et propre. Ainsi, des essais de lavages mixtes ont été entamés, faisant apparaître deux filières potentiellement intéressantes, soient : CAS + EDTA et CAS + NaCl à pH 3. Seule la filière utilisant NaCl a été retenue pour la suite des essais, menés en cellule de flottation. De l'ensemble des essais réalisés, l'idée d'un procédé mixte HAP/Pb se dessine en flottation sous des

conditions standards d'opérations (CstdO : ST = 10%, [CAS] = 0,2% p/p, [NaCl] = 5,5M, pH = 3, $t_{\text{flottation}} = 15$ min, $Q_{\text{flottation}} = 3$ L/min, vitesse d'agitation = 1 800 tours/min, T = 20°C, n = 1). L'optimisation du procédé autour de ces paramètres mène à considérer ces conditions, comme les conditions optimales de flottation (CoptF). L'optimisation du procédé de flottation a permis de développer une technologie capable de décontaminer simultanément des sols présentant des contaminations mixtes (de type HAP/Pb). Sous les conditions de flottation définies comme optimales, la manipulation du nombre de flottation appliqué (n), permet d'abaisser les teneurs en contaminants à des concentrations acceptables aux yeux de la législation de référence. Ainsi, plus la matrice d'entrée est contaminée, plus l'objectif d'abaissement des seuils de contamination aux seuils réglementaires, nécessite l'addition d'un nombre n croissant de flottations successives. Lors du développement de cette technologie de « soil washing » par flottation, trois phases distinctes apparaissent : la sélection de conditions mixtes optimales pour la solubilisation et la séparation des contaminants, l'optimisation du procédé retenu et traitement des effluents générés, l'optimisation du procédé avec traitement et recirculation des eaux de procédé.

Une démarche originale de cette recherche réside dans l'étude du comportement des surfactants amphotères, dans cette application de traitement des sols contaminés par lavage. Ainsi, deux surfactants de type sultaine (CAS) et betaine (BW) issus d'acides gras de noix de coco sont testés quant à leur potentiel de solubilisation des HAP et des métaux (Pb). Au regard des résultats obtenus dans ce projet pour le CAS, l'idée d'utiliser des surfactants amphotères, à des fins environnementales de décontamination, est maintenue et vivement encouragée. Le potentiel d'utilisation de surfactants amphotères en procédé de traitement de sols contaminés est démontré avec une efficacité de $46 \pm 2\%$ sur la somme des HAP. Cependant, et comme pour tout surfactant, la nature

des groupements amphotères présents sur la tête sont à l'origine de sa balance hydrophile-lipophile, et donc de son comportement en solution. Ainsi, si le cocamydopropylhydroxysultaine (CAS), présentant un groupement $R-(CH_3)_2N^+-CH_2CHOHCH_2-SO_3^-$, s'est avéré efficace, le cocamydopropylbetaine BW, présentant un groupement $R-(CH_3)_2N^+-CH_2CH_2-COO^-$, n'a montré aucun potentiel de solubilisation des HAP aux concentrations testées.

Enfin, une deuxième particularité de cette étude concerne le traitement des effluents générés, et rapporte que si le procédé développé permet d'atteindre un sol en fin de fin de procédé respectant les seuils réglementaires en vigueur, il traite également ses effluents avec un taux de récupération du plomb supérieur à 90% en 60 minutes de traitement électrochimique par électrodéposition. Toutefois, la non-reproductibilité d'efficacité du procédé pour l'enlèvement des HAP, lors de re-circulations des eaux, mène à reconsidérer la qualité des eaux en sortie d'électrochimie. Ainsi, la formation d'acide hypochloreux, par oxydation durant le traitement électrochimique, a pu être mise en évidence et confirme la dégradation (ou inhibition) du surfactant (dans ses propriétés de solubilisation), lors de la re-circulation des eaux de procédé. À ce stade d'optimisation, si le procédé de traitement des sols est fiable, le procédé de traitement des effluents faillit. En fait, les émissions de gaz dangereux (Cl_2) occasionnés par l'oxydation des eaux de procédé lors du traitement par électrodéposition mène à reconsidérer l'utilisation même de l'électrochimie pour le traitement de ces effluents. Un essai en précipitation chimique est proposé au sein de ce projet. Des réactions compétitives interviennent au cours de la précipitation chimique et cette étape reste, à ce stade, bien que non optimisée, prometteuse.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier ici tous les organismes et les personnes qui ont permis l'accomplissement de ce projet de doctorat. Je remercie donc le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG), le Centre d'Expertise de Montréal en Réhabilitation de Sites (CEMRS) et le Fonds Québécois de Recherche en Nature et Technologie (FQRNT) pour leur soutien financier, et l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE) et l'université du Québec, pour m'avoir accueilli dans la réalisation de ce projet d'étude.

Ma plus vive reconnaissance revient à mon directeur de thèse Guy Mercier et mon co-directeur Jean-François Blais, qui ont toujours soutenu, appuyé et encouragé mon expertise autour de ce doctorat. Merci sincèrement pour votre confiance, toutes les démarches et entreprises initiées autour de ce projet, votre aide, votre présence.

Merci également à Patrick Drogui, professeur à l'INRS-ETE, pour son aide dans la mise en place du traitement électrochimique, Mario Bergeron, professeur à l'INRS-ETE et Gérald Gérald Zagury, professeur à l'École Polytechnique de Montréal, pour leur présence en tant qu'examineurs au cours de mon examen doctoral.

Je suis particulièrement reconnaissante envers le personnel des laboratoires de l'INRS-ETE, pour leur expertise et leurs conseils techniques, leur présence et leur aide. Merci à Stéfane Prémont pour tout, Sébastien Duval pour les analyses CNS, René Rodrigue pour l'AAS, et Michèle Bordeleau pour l'ICP-AES. Un remerciement particulier est adressé à Pauline Fournier pour son savoir et sa présence lors des innombrables « crises » du GC-MS, et à Myriam Chartier pour le dosage des ions chlorures, les recettes magiques de digestions, de décantation, de système D...

L'essentiel de ce doctorat s'est déroulé en expérimentations et un grand merci revient aux membres des laboratoires d'assainissement, sans qui, en absence de bonne humeur, cet « acharnement » en laboratoire n'aurait pu être maintenu. Merci à Myriam Chartier encore une fois, Aurélie Dhénain, Nathalie Siméon, Mélanie Pinnatton, Joannie Tremblay, Mélanie Asselin, Kokou Adjalle, Xue Jin Zengh, Lan Huong Tran, Gérald Dermont. Merci également à Typhaine Schmitt, stagiaire sur ce projet à l'été 2005.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes d'ici et d'ailleurs, qui me soutiennent et sans qui rien de tout ceci n'aurait été possible. Un grand merci à Jean Daniel, Anne, Phanie, Cécile, Neil, Vladimir, Guillaume, Angus, Karl, Bao d'ici, à Julien, Colin, Véronique, Aurélie, Pierre-Marie, Nathalie, Audrey, Frédéric, Romain, Fanch, Nathalie, Vanessa, Camille de là-bas, et à la famille qui ne vous quitte jamais.

TABLE DES MATIERES

Résumé	i
Remerciements	v
Table des matières	vii
Liste des tableaux	xiii
Liste des figures	xvii
Liste des abréviations	xxiii
1. Introduction	1
1.1. Sols contaminés	1
1.2. Problématique	5
2. Revue de littérature	7
2.1. Contaminants	7
2.1.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques	8
2.1.1.1 Structure et propriétés	8
2.1.1.2 Sources de HAP	9
2.1.1.3 Biodisponibilité des HAP	12
2.1.2 Métaux	12
2.1.2.1 Définitions	12
2.1.2.2 Émission de métaux	13

2.1.2.3	Caractéristiques physico-chimiques.....	15
2.1.2.4	Persistance des métaux.....	16
2.1.3	Toxicité, risques et dangers.....	17
2.1.4	Aspects réglementaires.....	20
2.1.4.1	Au Québec.....	21
2.1.4.2	En France.....	22
2.1.5	Sols et contamination mixte.....	24
2.1.5.1	Contexte.....	24
2.1.5.2	Bilan de contamination.....	25
2.2.	Techniques de réhabilitation des sols.....	26
2.3.	Lavage de sol.....	29
2.3.1	Généralités.....	29
2.3.2	Traitement chimique des HAP.....	32
2.3.2.1	Notions de base.....	32
2.3.2.2	Recherche et lavage de sols contaminés par des HAP.....	36
2.3.3	Traitement chimique des métaux.....	42
2.3.3.1	Lixiviation acide.....	43
2.3.3.2	Complexation.....	45
2.3.3.3	Biosurfactants.....	48
2.3.4	Lavage mixte.....	49
2.4.	Traitement électrochimique d'effluents aqueux.....	52

2.4.1	Electrocoagulation.....	53
2.4.2	Électrodéposition.....	55
2.5.	Objectifs et originalité de la recherche	56
3.	Méthodologie expérimentale	59
3.1.	Partie expérimentale	59
3.1.1	Échantillonnage.....	59
3.1.2	Caractérisation des sols	60
3.1.3	Lavage de sol en erlenmeyer	65
3.1.3.1	Principe.....	65
3.1.3.2	Paramètres de lavage étudiés	65
3.1.4	Centrifugation.....	69
3.1.5	Flottation	69
3.1.6	Décantation	71
3.1.7	Traitement électrochimique des effluents	71
3.1.7.1	Électrodéposition	71
3.1.7.2	Précipitation.....	73
3.2.	Méthodes analytiques	73
3.2.1	Analyse des HAP	73
3.2.1.1	Extraction Soxhlet.....	74
3.2.1.2	Extraction sur phase solide	74
3.2.1.3	Analyses GC-MS	75

3.2.2	Analyse des métaux.....	78
3.2.2.1	Analyses ICP-AES.....	78
3.2.2.2	Analyses AAS.....	79
3.2.3	Analyses autres.....	79
3.2.3.1	Mesure électrochimiques.....	79
3.2.3.2	Dosage des chlorures.....	79
4.	Résultats et discussion.....	81
4.1.	Sélection de conditions optimales.....	81
4.1.1	Sélection d'un surfactant pour lavage des HAP.....	81
4.1.1.1	Surfactants non ioniques.....	81
4.1.1.2	Surfactants amphotériques.....	87
4.1.1.3	Discussion.....	91
4.1.2	Sélection de conditions de lavages mixtes.....	93
4.1.3	Sélection d'une méthode de séparation solide/liquide.....	96
4.1.3.1	Centrifugation.....	96
4.1.3.2	Flottation.....	98
4.1.3.3	Bilan matière.....	101
4.1.4	Synthèse.....	102
4.2.	Procédé de flottation.....	109
4.2.1	Sélection des meilleures conditions opératoires.....	109
4.2.1.1	Entraînement particulaire.....	109

4.2.1.2	Abattements de contamination.....	112
4.2.1.3	Discussion	121
4.2.2	Qualité des différentes fractions du procédé aux CoptF	122
4.2.2.1	Fractions solides.....	122
4.2.2.2	Fractions liquides.....	126
4.2.2.3	Bilan de matière.....	128
4.2.3	Traitement électrochimique des effluents générés en flottation	130
4.2.4	Synthèse	137
4.3.	Optimisation du procédé en boucles	139
4.3.1	Procédé de flottation/électrodéposition (FE) suivi sur TR23	139
4.3.1.1	Fractions solides de procédé	139
4.3.1.2	Eaux de procédé.....	147
4.3.1.3	Discussion	151
4.3.2	Procédé intégral (AFE) sur TR29	152
4.3.2.1	Etape d'attrition.....	152
4.3.2.2	Etape de flottation et de rinçage.....	153
4.3.2.3	Discussion	160
4.3.3	Suivi du procédé intégral (AFE) en boucles sur TR23	162
4.3.3.1	Fractions solides.....	162
4.3.3.2	Eaux de procédé.....	169
4.3.3.3	Discussion	172

4.3.4	Suivi du procédé intégral (AFP) en boucles sur TR23	176
4.3.4.1	Étape d'attrition	176
4.3.4.2	Étape de flottation et rinçage	183
4.3.4.3	Discussion	186
	Conclusions et recommandations	189
	Références.....	193
	Annexe A	
	Annexe B	
	Annexe C	
	Annexe D	
	Annexe E	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Marché mondial de la décontamination des sols en 1998	3
Tableau 1.2	Nombre de sites et sols pollués dans le monde	4
Tableau 2.1	Structures chimiques de quelques HAP	9
Tableau 2.2	HAP prédominants dans les émissions de différentes sources	11
Tableau 2.3	Caractéristiques physico-chimiques des trois métaux les plus toxiques ..	15
Tableau 2.4	Valeurs toxicologiques de référence pour quelques HAP	19
Tableau 2.5	Comparaison des seuils réglementaires (mg/kg) de quelques métaux courants dans les sols pour des usages commerciaux et/ou industriels	20
Tableau 2.6	Comparaison des seuils réglementaires (mg/kg) de quelques HAP courants dans les sols pour des usages commerciaux et/ou industriels	21
Tableau 2.7	Techniques et coûts de traitement <i>ex situ</i> prédominants en Europe	28
Tableau 2.8	Classes de tensioactif	33
Tableau 3.1	Caractéristiques physico-chimique des sols étudiés	62
Tableau 3.2	Teneurs (mg/kg) en contaminants dans les sols étudiés	63
Tableau 3.3	Concentrations et proportions en HAP totaux (mg/kg) selon les fractions granulométriques des sols étudiés	64
Tableau 3.4	Présentation des surfactants testés	67
Tableau 3.5	Réactions chimiques et électrochimiques au sein de la cellule	72
Tableau 3.6	Composés suivis par la méthode développée d'analyse des HAP	76

Tableau 4.1 Rendements (%) d'enlèvement des HAP après 1 h de lavage de sol PALSN à 10% (% p/p) à différentes concentrations de TW80	84
Tableau 4.2 Rendements (%) d'enlèvement des HAP après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALSN avec différentes concentrations de CAS	89
Tableau 4.3 Rendement (%) d'enlèvement moyen de la somme des HAP selon les surfactants utilisés et leur concentration.....	93
Tableau 4.4 Bilan massique des contaminants mesurés pour NCY pour un traitement de 15 min de flottation à l'aide de CAS/pH 3/NaCl	102
Tableau 4.5 Quantités (mg/kg) de matière sèche des fractions solides FC, FS, FM, issues de la flottation aux CoptF de TR23 et TR29 et critères de qualité des sols en vigueur au Québec (LR) pour les contaminants ciblés	124
Tableau 4.6 Quantités de HAP totaux et de matière particulaire entraînées dans les mousses après chaque séquence de flottation aux CoptF	125
Tableau 4.7 Caractéristiques des eaux de lavage (FL) et de rinçage (R) de sol ainsi que des eaux de rinçage des mousses (FMLR) aux CoptF sur TR23 et TR29	127
Tableau 4.8 Bilan de matière aux CoptF pour TR23 et TR29	129
Tableau 4.9 Bilan massique du procédé (FE) au fil des boucles sur TR23	142
Tableau 4.10 Caractéristiques de TR23 avant et après traitement (FE) par flottation et des mousses générées (mg/kg sec).....	143
Tableau 4.11 Abattements (%) calculés pour chaque boucle sur la qualité du rejet (FS) issus de flottations sur TR23	144
Tableau 4.12 Évolution de la concentration (g/L) de Na au sein des effluents de rinçage de sol (R1, R2, R3 et RP) au fil des boucles menées sur TR23.....	151

Tableau 4.13	Bilan massique du procédé au fil des traitements (AFE) sur TR29	156
Tableau 4.14	Caractéristiques des fractions solides avant et après traitement (AFE) sur TR29	157
Tableau 4.15	Abattements (%) des HAP et du Pb pour l'étape de flottation au fil des boucles sur TR29	158
Tableau 4.16	Bilan matière des différentes fractions de procédé (AFE)	158
Tableau 4.17	Concentration (g/L) en Na des fractions liquides du procédé (AFE)	160
Tableau 4.18	Bilan massique du procédé au fil des traitements (AFE) sur TR23	165
Tableau 4.19	Caractéristiques des fractions solides avant et après traitement (AFE) sur TR23	166
Tableau 4.20	Abattements (%) des HAP et du Pb pour l'étape de flottation au fil des boucles sur TR23	168
Tableau 4.21	Bilan matière des différentes fractions de procédé (AFE) en boucle 1	168
Tableau 4.22	Concentration (g/L) en Na des fractions liquides du procédé (AFE)	170
Tableau 4.23	Suivi du potentiel d'oxydation (en mV) au fil des boucles au sein des différentes fractions liquides de procédé (AFE)	170
Tableau 4.24	Bilan massique du procédé au fil des traitements (AFP) sur TR23	179
Tableau 4.25	Caractéristiques des fractions solides avant et après traitement (AFP) sur TR23	180
Tableau 4.26	Abattements (%) des HAP et du Pb pour les étapes d'attrition et de flottation au fil des boucles (AFP) sur TR23	182

Tableau 4.27	Bilan matière des fractions solides de procédé (AFP) en boucle 1.....	182
Tableau 4.28	Concentration (g/L) en Na des fractions liquides du procédé (AFP)....	184
Tableau 4.29	Concentrations en plomb des effluents et enlèvement du plomb (%) après précipitation chimique.....	185
Tableau 4.30	Suivi du potentiel d'oxydation (en mV) au fil des boucles au sein des différentes fractions liquides de procédé (AFP)	185
Tableau 4.31	Bilan de procédé (AFP) – Moyenne des boucles 1 à 4.....	186
Tableau 4.32	Produits de solubilité de complexes de plomb (II)	188

LISTE DES FIGURES

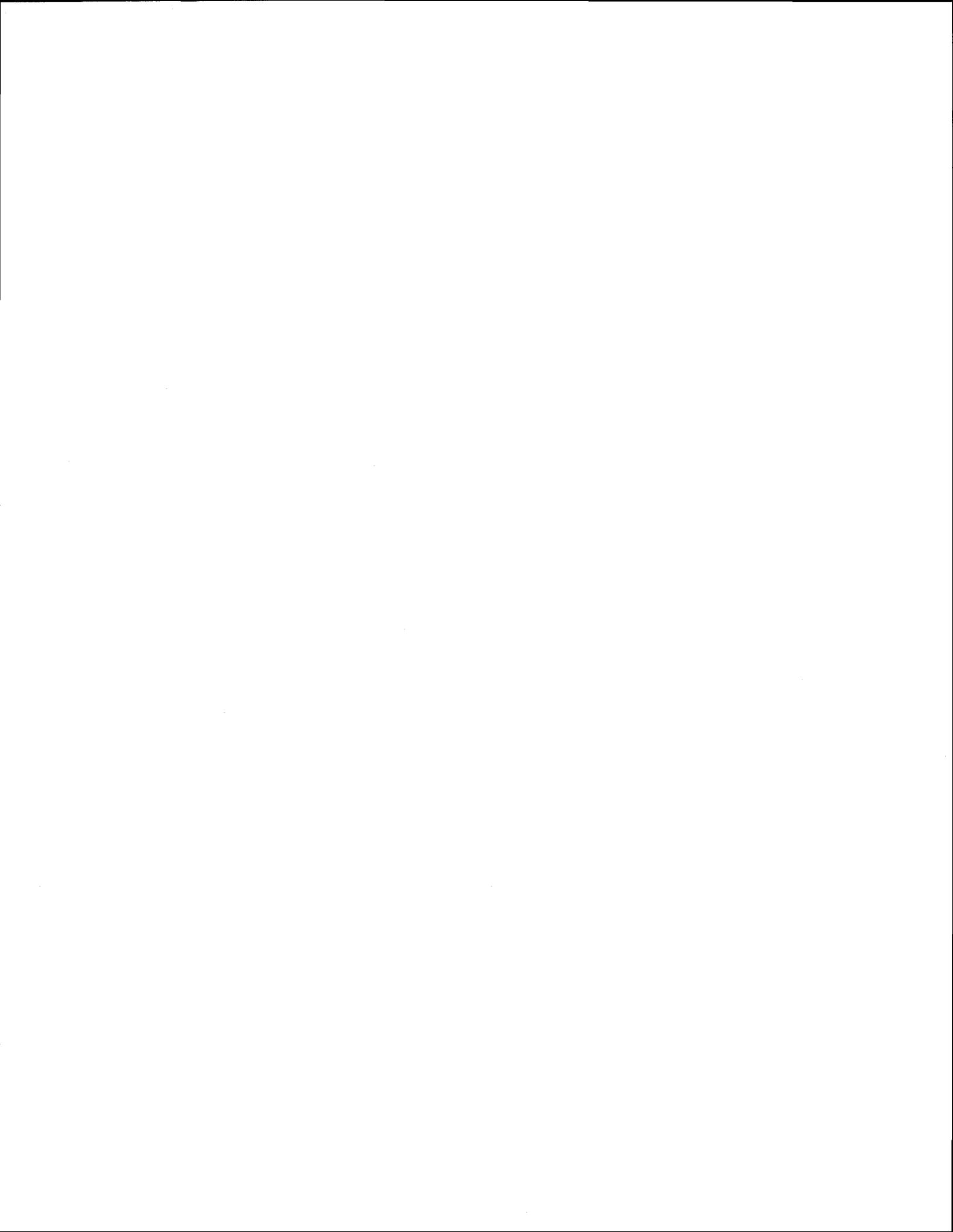
Figure 2.1	Principe d'intervention pour la réhabilitation des sols pollués	27
Figure 3.1	Schéma d'une cellule de flottation - tiré de (Gosselin <i>et al.</i> , 1999).....	70
Figure 3.2	Chromatogramme du standard 5 mg/L – Identification du BJK	77
Figure 3.3	Superposition des chromatogrammes de solutions certifiées et appréciation qualitative de l'intervalle de confiance des analyses	77
Figure 4.1	Teneurs résiduelles de HAP en mg/kg de sol PALSAN après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe sous différentes concentrations de TW80.....	85
Figure 4.2	Teneurs résiduelles (\pm écarts-types) des HAP totaux après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALSAN avec différentes concentrations de TW80	86
Figure 4.3	Teneurs résiduelles de HAP après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALSAN avec différentes concentrations de CAS.....	88
Figure 4.4	Teneurs résiduelles (\pm écarts-types) des HAP totaux après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALSAN avec différentes concentrations de BW ...	90
Figure 4.5	Comparaison des rendements d'enlèvement des HAP après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALSAN avec le TW80 et le CAS	92
Figure 4.6	Taux d'enlèvement des HAP totaux et du Pb après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALSAN lors des essais en erlenmeyer (CAS, CAS/pH3, CAS/pH3/NaCl et CAS/EDTA)	95

Figure 4.7 Rendements d'enlèvement des HAP après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALSAN avec TW80 - 1% p/p sec selon la force centrifuge appliquée.....	97
Figure 4.8 Rendements d'enlèvement des HAP et du Pb de SNW sous différentes conditions de flottation	99
Figure 4.9 Rendements d'enlèvement des HAP et du Pb de NCY sous différentes conditions de flottation	100
Figure 4.10 Schéma du procédé de flottation mixte, dans les conditions optimales d'opération, proposé pour la phase d'optimisation	104
Figure 4.11 Teneurs résiduelles en HAP en mg/kg et respect des seuils réglementaires après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALSAN avec CAS/NaCl	105
Figure 4.12 Teneurs résiduelles en HAP en mg/kg et respect des seuils réglementaires après 15 min de flottation de 10% (% p/p) de pulpe de sol SNW avec CAS/NaCl.....	106
Figure 4.13 Teneurs résiduelles en HAP en mg/kg et respect des seuils réglementaires après 15 min de flottation de 10% (% p/p) de pulpe de sol NCY avec CAS/NaCl	107
Figure 4.14 Teneurs résiduelles en Pb en mg/kg et respect des seuils réglementaires après lavage ou flottation de 10% (% p/p) de pulpe de sols PALSAN, SNW et NCY avec CAS/NaCl.....	108

Figure 4.15	Variation de l'entraînement particulaire engendré par la flottation de SNW et TR29 pour différentes densités de pulpe, concentrations de NaCl et concentrations de CAS	111
Figure 4.16	Rendements d'enlèvement de Σ HAP et Pb de SNW et TR29 en fonction de la densité de pulpe (%).....	115
Figure 4.17	Rendements d'enlèvement de Σ HAP et Pb pour TR23 et TR29 après des flottations à 10% de pulpe réalisées à 20 et 60°C	116
Figure 4.18	Rendements d'enlèvement de Σ HAP et Pb pour SNW après des flottations réalisées aux CStdO pour différentes concentrations de NaCl	117
Figure 4.19	Rendements d'enlèvement de Σ HAP et Pb pour TR23 et TR29 après des flottations réalisées à 10% de pulpe et à 20°C pour différentes concentrations de CAS	118
Figure 4.20	Rendements d'enlèvement de Σ HAP et Pb pour SNW après des flottations de 15 min réalisées à 20°C, à 5 et 10% de pulpe pour différentes concentrations de CAS	119
Figure 4.21	Rendements d'enlèvement de Σ HAP et Pb pour TR23 et TR29 selon le nombre de flottations successives appliquées aux CStdO	120
Figure 4.22	Suivi des tensions appliquées selon la concentration en NaCl des effluents de flottation traités, pour différentes intensités	132
Figure 4.23	Suivi des pH et tensions appliquées au sein du procédé électrochimique selon la concentration en NaCl appliquée au sein de procédé de flottation	133

Figure 4.24	Abattement (%) du Pb après 10 et 90 min de traitement électrochimique sous des intensités de 1, 2 et 3 A, des effluents de flottation recueillis après flottation de SNW sous différentes concentrations en NaCl.....	134
Figure 4.25	Cinétique de solubilisation du Pb sous une intensité de 2A, pour des effluents recueillis après flottation de SNW aux CStdO sous différentes concentrations en NaCl.....	135
Figure 4.26	Cinétique d'enlèvement du Pb sous une intensité de 2A, pour des effluents recueillis après flottation de SNW aux CStdO sous différentes concentrations en NaCl.....	136
Figure 4.27	Schéma de procédé (FE) suivi en boucle sur TR23.....	141
Figure 4.28	Évolution de la qualité du rejet < 2 mm (FS) au fil des boucles.....	145
Figure 4.29	Suivi de la concentration en mg/kg et de la quantité en mg de Σ HAP au sein des mousses et de la quantité de mousses collectées au fil des boucles	146
Figure 4.30	Évolution de la concentration de Na au sein des effluents de flottation (FLf, FMLR et EDf) et des effluents de rinçage de sol (RP) au fil des boucles menées en flottation sur TR23.....	149
Figure 4.31	Concentration en Na des eaux FLi et EDi, évaluées d'après les quantités de NaCl introduites et des volumes opérés	150
Figure 4.32	Schéma de procédé (AFE) appliqué à TR29	155
Figure 4.33	Schéma de procédé (AFE) appliqué à TR23	164
Figure 4.34	Teneurs en BJK et BAP en mg/kg des fractions de sol en entrée et sortie de procédé pour les étapes d'attrition et de flottation au fil des boucles.	167

Figure 4.35	Formule chimique développée du CAS	174
Figure 4.36	Schéma de procédé (AFP) appliqué à TR23	178
Figure 4.37	Teneurs en BJK et BAP en mg/kg des fractions de sol en entrée et sortie de procédé (AFP) pour les étapes d'attrition et de flottation au fil des boucles.	181

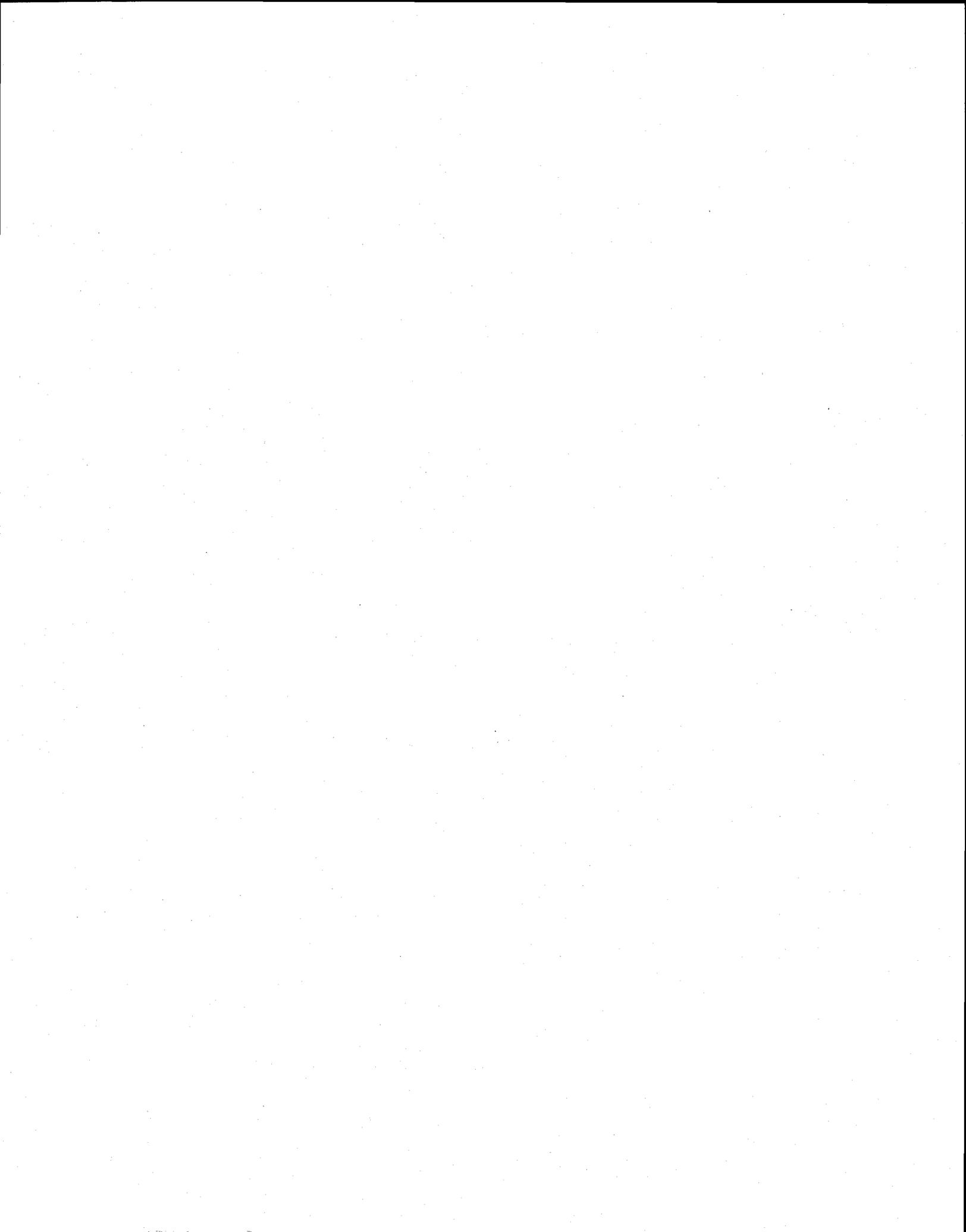


LISTE DES ABREVIATIONS

3MCN	3-methylcholantrène
AAS	Spectromètre d'absorption atomique
AC	Sol en en entrée d'attrition
ACN	Acénaphène
ACyN	Acénaphylène
AFE	Attrition Flottation Électrodéposition
AFP	Attrition Flottation Précipitation
ALi	Eaux de lavage en entrée d'attrition
ALf	Eaux de lavage en sortie d'attrition
AS	Fraction de sol supérieure à 2 mm en sortie d'attrition
ANT	Antracène
ANT-D10	Antracène D-10
B	Benzo[b]fluoranthène
BAN	Benzo[a]antracène
BAP	Benzo[a]pyrène
BASIAS	Inventaires des sites industriels et activités de service
BJ35	Brij 35
BJK	Benzo[b,j,k]fluoranthène
BPC	Biphenyls chlorés
BPR	Benzo[g,h,i]pérylène
BRGM	Bureau des recherches géologiques et minières
BW	Cocamidopropylbétaine
CAS	Cocamidopropylhydroxysultaine
CEC	Capacité d'échange cationique
CMC	Concentration micellaire critique
CMCe _{eff}	Concentration micellaire efficace
CoptF	Conditions optimales d'opérations
COT	Carbone organique total
CRY	Chrysène
CStdO	Conditions standards d'opérations
CV	Coefficient de variation
DBA	Dibenzo[a,h]antracène
DHDG	N-(3-Dodécyloxy-2-hydroxypropyl)-N,N-diméthylglycine
DMBAN	Dimethylbenzantracène
DRIRE	Directions Régionales de l'industrie, de la recherche et de l'environnement

DTPA	Diethylenetriaminepentaacetic acid
EDf	Eaux en sortie d'électrodéposition
EDi	Eaux en entrée d'électrodéposition
EDR	Évaluation détaillée des risques
EDTA	Ethylène diamnotetraacétique acid
FE	Flotation/électrodéposition
FC	Caractérisation de flottation
FLf	Eaux de lavage en sortie de flottation
FLi	Eaux de lavage en entrée de flottation
FLR	Fluoranthène
FL/R	Eaux de lavage de sol en sortie de flottation combinées aux eaux de rinçage du sol
FLU	Fluorène
FM	Mousses de flottation
FML	Eaux interstitielles des mousses de flottation
FMLR	Eaux interstitielles combinées aux eaux de rinçage des mousses de flottation
FMR	Eaux de rinçage des mousses de flottation
FRes	Eau du réservoir des eaux de flottation
FS	Fraction de sol inférieure à 2 mm en fin de flottation
GERLED	Inventaire des lieux d'élimination de résidus industriels
GC-MS	Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HLB	Hydrophile Lipophile balance
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique à source plasma
ICPE	Installations classées pour la protection de l'environnement
INP	Indeno[1,2,3,c-d]pyrène
J	Benzo[j]fluoranthène
K	Benzo[k]fluoranthène
LD	Limite de détection
LR	Limite réglementaire
M2NPN	Methyl-2-naphtalène
MENV	Ministère de l'environnement
MGS	Séparateur multigravimétrique
NPN	Naphtalène
PCP	Pentachlorophénol
P-E10	Percol E-10
PHE	Phenanthrène
PHE-D10	Phenanthrène D-10
POR	Potentiel d'oxydoréduction
PVA	Polyvinylacrylate

PVL	Pas de valeur limite
PYR	Pyrène
$Q_{\text{flottation}}$	Débit d'air lors de la flottation
R	Eaux de rinçage de sol après flottation
R1	Eaux de premier rinçage de sol après flottation
R2	Eaux de deuxième rinçage de sol après flottation
R3	Eau du troisième rinçage de sol réalisé à l'eau claire après flottation
RP	Eau du réservoir des eaux de rinçage de sol après flottation
SDS	Sodium dodecyl sulfate
SPE	Solid phase extraction
ST	Solides totaux
t	Temps
T	Température
TW80	Tween 80
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
VCI	Valeur de constat d'impact
VDSS	Valeur de définition de source-sol



1. INTRODUCTION

1.1. Sols contaminés

Les sites pollués existent dans tous les pays industrialisés ; leur origine se trouve dans les débuts de la nouvelle société de consommation avec les méthodes de production et de destruction des déchets pratiquées dans les premières décennies de l'ère industrielle. Ces situations sont souvent dues à d'anciennes pratiques sommaires d'élimination des déchets, mais aussi à des fuites ou à des épandages fortuits ou accidentels de produits chimiques. Quand on parle de sites contaminés, il s'agit donc de lieux ou de terrains contaminés, sur lesquels, dans le passé des polluants ont été introduits dans les sols dans de telles quantités qu'ils constituent des dangers pour le sol, la nappe phréatique et leurs usagers. De telles accumulations de polluants dans le sol ont aussi une répercussion sur l'utilisation d'un terrain. Parfois même, les sites contaminés génèrent des risques considérables pour la santé du voisinage. On parle d'un site potentiellement pollué, lorsqu'une pollution du sol peut être localisée, mais qu'il n'est pas encore clairement établi si elle présente un danger pour la santé publique ou non.

La problématique des sols pollués est réelle et le traitement de ces sols est un domaine en pleine expansion (Transfert-Environnement, 2000). Le Tableau 1.1 fait état des marchés nés de la décontamination des sols pollués. Le secteur des sols reste un petit marché au Québec, environ 50 M\$CAN par an, composé d'une dizaine d'entreprises plus actives. L'enjeu de ces marchés est fonction des contaminants présents, des types de terrains, de la possible revalorisation économique d'un terrain, des aspects sanitaires vis-à-vis des populations voisines et des dommages causés à l'environnement.

Si la très grande majorité des pays dispose d'un inventaire de leurs sites pollués, la comparaison, comme le montre le Tableau 1.2 est difficile car, en l'absence d'harmonisation de l'approche, les inventaires, d'un pays à un autre, couvrent des notions différentes.

Les contaminants sont nombreux et divers. Si certains sont connus depuis longtemps, comme les métaux et les hydrocarbures pétroliers, d'autres ne sont reconnus que depuis peu, car fruits des activités de la fin du 20^{ième} siècle. C'est le cas par exemple des pesticides, BPC, dioxines, furanes, HAP, etc. La détection de ces contaminants suit les avancées technologiques de cette fin de siècle et la considération de l'état de l'environnement, survenue depuis la déclaration de Rio en 1992.

Bien que cette conscientisation à l'environnement touche l'ensemble de la planète, nous ne sommes pas égaux quant aux dommages causés à celui-ci, et l'essentiel de cette responsabilité revient quasi-exclusivement aux pays industriels de l'hémisphère nord. Sur des principes de « *pollueur-payeur* », de « *prévention* », de « *coopération* » et de « *responsabilités communes mais différenciées* », il est donc juste que ces pays dits « *riches* » soient les plus impliqués dans la démarche de réhabilitation des sols et qu'ils développent des techniques de décontamination économiques, afin de pouvoir les transmettre à des pays technologiquement et économiquement moins avancés.

Tableau 1.1 **Marché mondial de la décontamination des sols en 1998**

Pays ou régions	Montant (milliards \$US)	Taux annuel de croissance (%)
Amérique latine	11	12,0
Reste de l'Asie	24	10,0
Afrique	3	9,7
Europe de l'Est	8	8,1
Moyen-Orient	5	7,9
Australie/Nouvelle Zélande	7	4,1
Europe de l'Ouest	141	2,8
Canada	12	2,5
États-Unis	179	2,2
Japon	91	2,0
Monde	497	3,2

Référence (Transfert-Environnement, 2000)

Tableau 1.2 Nombre de sites et sols pollués dans le monde

Pays ou régions	Nombre de sites
Québec	5 125 terrains contaminés ^a
France	180 000 sites industriels ^b 3 900 sites faisant l'objet de mesures de surveillance
Allemagne	~362 000 sites potentiels ^c
Royaume-Uni	~100 000 sites potentiels ^c
Suède	~7 000 sites potentiels ^c
Italie	~9 000 sites potentiels ^c
Belgique	~60 000 sites potentiels ^c
États-Unis	450 000 friches industrielles (brownfields) ^d 1 623 sites sur la liste nationale prioritaire ^e

a Référence (Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2002)

b Référence (Ministère de l'écologie et du développement durable, 2007)

c Référence (Ferber et Grimski, 2002)

d Référence (USEPA, 2007a)

e Référence (USEPA, 2007b)

1.2. Problématique

Le XXI^e siècle, ère du Développement Durable, marque une prise de conscience de taille: la gestion des déchets et des contaminants générés par l'Homme. Les recherches sur le traitement de matières contaminées sont nombreuses et ce pour diverses matrices (sols, sédiments, boues d'épuration, résidus industriels, etc.) et par divers modes de traitement *ex situ* ou *in situ* (biologique, physico-chimique, thermique) (USEPA, 1999). Si beaucoup de procédés se voient commercialisés de par le monde, très peu proposent un traitement simultané de contaminants organiques et inorganiques (Bergeron *et al.*, 2001 ; Khodadoust *et al.*, 2005 ; Lopez *et al.*, 2005). Or, la part de sols contaminés de manière mixte reste conséquente (11% des cas de sols contaminés recensés au Québec, pas moins de 1 600 000 m³). Actuellement, le traitement de ces contaminants réside en l'application séquentielle de procédés de décontamination, augmentant de ce fait considérablement les coûts et limitant le traitement des matrices contaminées de manière mixte.

Ce projet cible des contaminants hautement toxiques, aux propriétés fondamentalement différentes et se place au cœur d'une problématique contemporaine : dépolluer à moindre coût ! Le défi scientifique inhérent au projet résulte des différences fondamentales des propriétés des contaminants visés (organiques et inorganiques) ainsi que dans l'hétérogénéité de distribution des contaminants organiques au sein de la matrice.



2. REVUE DE LITTERATURE

2.1. Contaminants

Les problèmes de contamination par les produits organiques sont souvent réglés de façon prioritaire, car les nuisances sont évidentes (odeur, couleur, problème d'inflammabilité). On appelle « organiques » des composés constitués en majeure partie de carbone et d'hydrogène (et éventuellement de soufre, azote, oxygène). Les HAP sont générés lors d'une combustion incomplète de matière organique. Ainsi si quelques phénomènes naturels sont à l'origine de l'apparition de HAP, l'essentiel de leur émission, dans le monde, reste issu de l'activité humaine.

Les métaux constituent des polluants silencieux mais non moins préoccupants et contrairement aux polluants organiques, ils ne se dégradent pas avec le temps. Pour donner une idée de l'envergure du problème aux États-Unis, le bilan qui suit est éloquent. Sur $22,9 \times 10^6 \text{ m}^3$ de sols, de sédiments et de boues présents sur 523 sites, $6,5 \times 10^6 \text{ m}^3$ étaient exclusivement contaminées par des métaux, $5,7 \times 10^6 \text{ m}^3$ par des métaux et des produits organiques volatils et $3,4 \times 10^6 \text{ m}^3$ par des métaux et des organiques semi volatils (Mercier, 2000). Les métaux étaient présents dans 2/3 des cas. La pollution des sols par les métaux est un problème majeur dans les pays industrialisés où environ 70% des sites sont contaminés par des métaux (Petruzzelli *et al.*, 2004). Les plus fréquemment rencontrés sont le Pb (Pb), l'arsenic (As), le chrome (Cr) et le zinc (Zn).

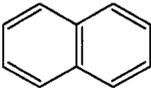
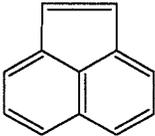
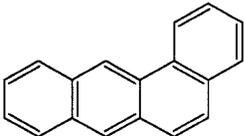
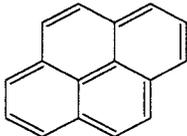
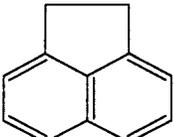
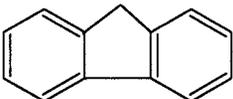
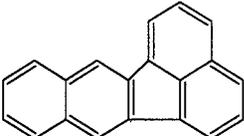
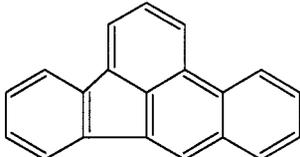
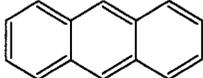
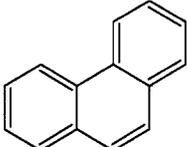
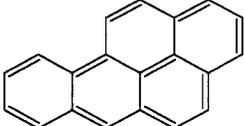
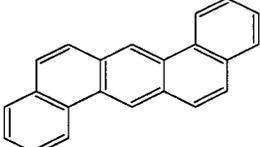
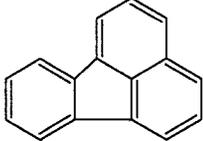
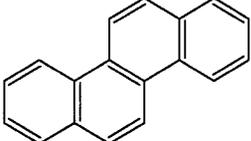
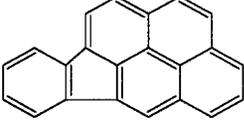
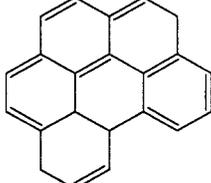
2.1.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques

2.1.1.1 Structure et propriétés

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont une famille de composés organiques neutres, constitués exclusivement de carbone et d'hydrogène et dont la structure des molécules comprend au moins deux noyaux benzéniques fusionnés dans un arrangement linéaire, angulaire, ou en grappe. Leur poids moléculaire variant de 128 à plus de 300 g/mol, il existe dans cette plage une multitude de composés différents par le nombre et par la position des noyaux aromatiques. Le Tableau 2.1 présente quelques HAP et leur structure chimique.

De façon générale, on considère les HAP comme hydrophobes (ou liposolubles) et pour la plupart non-volatiles. Ces propriétés font en sorte que les HAP tendent à s'adsorber à la matière organique ainsi qu'aux particules du sol (De Pontevès *et al.*, 2005).

Tableau 2.1 Structures chimiques de quelques HAP

Naphtalène 	Acénaphtylène 	Benzo[a]anthracène 	Pyrène 
Acénaphtène 	Fluorène 	Benzo[k]fluoranthène 	Benzo[b]fluoranthène 
Anthracène 	Phénanthrène 	Benzo[a]pyrène 	Dibenzo[a,h]anthracène 
Fluoranthène 	Chrysène 	Dibenzo[b,c]fluoranthène 	Benzo[ghi]pérylène 

2.1.1.2 Sources de HAP

Les HAP proviennent de sources naturelles (feux de forêt, processus géochimiques, activité volcanique etc.) et anthropiques. Les HAP sont générés pendant la pyrolyse ou la combustion incomplète de matière organique. Ces procédés comprennent l'incinération des déchets agricoles, la combustion du bois, du charbon ou des ordures ménagères, mais également le fonctionnement des moteurs à essence ou des moteurs

diesels. Le Tableau 2.2 fait état des différentes activités anthropogéniques, responsables des émissions de HAP (Leoz-Garziandia *et al.*, 2000).

Les HAP sont rarement présents à très fortes concentrations dans l'environnement et leur particularité est surtout d'être présent sous forme de mélanges plus ou moins complexes. En effet, compte tenu de la diversité des sources de production des HAP, un mélange complexe de centaines de composés chimiques incluant des HAP, des dérivés de HAP, tels que les nitro HAP, les composés oxygénés et les composés hétérocycliques, est retrouvé dans l'environnement.

Des HAP ont été retrouvés dans des échantillons de glace au Groenland mettant en évidence le transport de ces composés sur de longues distances (Leoz-Garziandia *et al.*, 2000). Les HAP peuvent aussi être utilisés comme des traceurs de sources. Ils sont présents dans tous les processus de combustion.

La contamination des sols et des eaux souterraines par les HAP résulte de l'exploitation des industries pétrolières entre la fin du XIXe siècle et le début du 20^{ième} siècle. Certains de ces HAP apparaissent sur une liste prioritaire établie par le USEPA. Les HAP les plus récalcitrants (composés de 5 ou 6 cycles aromatiques) apparaissent dans les sols sous des structures inchangées depuis cette période (Khodadoust *et al.*, 2000). Les HAP sont biodégradés dans les couches superficielles du sol et la majorité des HAP présents dans les eaux de surface est issue des dépôts atmosphériques. Dans les eaux, la plupart des HAP sont adsorbés sur les sédiments (De Pontevès *et al.*, 2005).

Tableau 2.2 HAP prédominants dans les émissions de différentes sources

HAP	Chauffage au fioul domestique	Véhicule à essence	Véhicule diesel	Usine d'engrais	Raffinerie de pétrole	Centrale électrique au charbon	Incinérateur de déchets	Fonderie
Fluorène (FLU)					+	+		
Phénanthrène (PHE)			+	+	+	+	+	
Anthracène (ANT)					+			
Fluoranthène (FLR)	+	+		+		+		+
Pyrène (PYR)	+		+		+		+	
Benzo[a]anthracène (BAN)	+			+				+
Chrysène (CRY)	+						+	
Benzo[b]fluoranthène (B)								+
Benzo[e]pyrène (BEP)							+	
Benzo[a]pyrène (BAP)		+						+
Benzo[g,h,i]pérylène (BPR)				+				
Indéno[1,2,3, c-d]pyrène (INP)	+							

2.1.1.3 Biodisponibilité des HAP

Il est aujourd'hui considéré que l'exposition des organismes aux contaminants organiques du sol est surestimée par les méthodes analytiques qui considèrent la totalité de ces contaminants comme accessibles et toxiques. Bien que des essais biologiques, physico-chimiques en vue de l'évaluation de la biodisponibilité des HAP dans les sols aient été réalisés (Guha *et al.*, 1998a ; Cuypers *et al.*, 2002), ce type d'étude est rendu complexe du fait de la multitude de facteurs intervenant : propriétés du sol, la durée de persistance du HAP dans le sol, la méthode de détermination de biodisponibilité (Liste et Alexander, 2002).

2.1.2 Métaux

Les métaux lourds sont normalement présents dans les sols à des teneurs assez faibles, à l'exception des endroits où des systèmes géologiques particuliers comportent un enrichissement local, conséquence de la présence d'un minéral particulier. En moyenne, la croûte terrestre contient 16 mg/kg de Pb (Wixon et Davies, 1993). Certains métaux comme le Cu et le Zn sont des oligo-éléments et donc bénéfiques pour les humains s'ils sont présents à des concentrations relativement faibles. Cependant, lorsque les métaux sont présents à des concentrations plus élevées, ils constituent un risque pour la santé des plantes, des animaux et des humains.

2.1.2.1 Définitions

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des

caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie. L'appellation « *métaux lourds* » est une nomination courante sans fondement scientifique ou juridique.

Ils peuvent se trouver dans l'eau, dans l'air et dans le sol mais généralement en quantités très faibles, c'est pour cela que l'on parle aussi d'éléments « traces ». Ils sont aussi la « trace » du passé géologique et de l'activité de l'homme. Ces métaux ne sont pas tous nécessaires à la vie et peuvent perturber le cours normal des processus métaboliques, même à l'état de traces. De tels métaux ont souvent un effet toxique. Le fait qu'un élément soit essentiel ou non dépend de sa participation ou non à des réactions biochimiques dans l'organisme. La solubilité de l'élément joue un rôle important pour son activité toxique réelle dans l'environnement (Bliefert et Perraud, 2001). Les métaux existent dans la nature sous différentes formes : ions, complexes organiques ou inorganiques, en solution, absorbés sur des métalloïdes ou des aérosols (Stumm et Morgan, 1996). Dans l'organisme, les métaux lourds se trouvent le plus souvent dans les protéines, dont certaines servent comme enzyme, qui sont des biocatalyseurs du métabolisme (Lehninger, 1975).

2.1.2.2 Émission de métaux

Poser la question des conséquences des métaux lourds sur l'environnement peut paraître à un certain égard incongru dans la mesure où, ce sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de l'environnement. Comme tous les éléments, les métaux participent à des cycles, dans lesquels l'atmosphère est le moyen de transport le plus important (Bliefert et Perraud, 2001).

2.1.2.2.1 *Émissions naturelles*

Les gisements de métaux lourds au sein de la biosphère se chiffrent par millions de tonnes. Selon les métaux, les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Comme tout minerai, les métaux sont présents dans les roches sous plusieurs formes (silicates, oxydes, sulfures, carbonates, etc.) et sont diffusés par l'érosion (Miquel, 2001). Ces gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels à quatre occasions : l'exploitation (les mines) et l'utilisation, l'érosion, les prélèvements d'eau, les éruptions volcaniques. Il existe donc des sources de contamination naturelles.

2.1.2.2.2 *Émissions liées à l'activité humaine*

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression de métaux. L'activité humaine a surtout modifié leurs répartitions, leurs formes chimiques et leurs concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, produits de consommation, etc.). Si une partie des métaux part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres éléments. Les principales sources d'émission anthropogéniques sont l'industrie métallurgique et minière, les déchets (enfouissement, incinérateurs d'ordures ménagères, batteries, matériel électrique et électronique, etc.), le transport, les peintures, ainsi que les procédés industriels.

2.1.2.3 Caractéristiques physico-chimiques

Parmi les métaux lourds, on distingue principalement le Hg, le Pb et le Cd qui présentent des caractéristiques physico-chimiques communes (Tableau 2.3) :

- Ils se transportent, changent de forme mais ne se détruisent pas ;
- Ils présentent une conductivité électrique élevée expliquant leur utilisation industrielle ;
- Ils sont toxiques pour l'homme, générant des lésions neurologiques +/- graves.

Les autres métaux ont une utilité dans le processus biologique humain. Certains sont même indispensables au fonctionnement de l'organisme (les oligo-éléments). Les trois éléments cités sont uniquement toxiques. Le cuivre et le zinc sont pour leur part des oligo-éléments pour l'humain, mais ils sont phytotoxiques et/ou zootoxiques au-delà d'une concentration limite dans les sols pour des espèces spécifiques (plantes, invertébrés, etc...) (Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec, 1999).

Tableau 2.3 Caractéristiques physico-chimiques des trois métaux les plus toxiques

Paramètres	Pb	Cd	Hg
masse atomique (g/mol)	270	112	200
Masse volumique (g/cm ³)	11,4	8,6	13,6
Température de fusion (°C)	327	321	-38
Température d'ébullition (°C)	1 740	765	357
Minerai d'origine	galène	scories du Zn	cinabre

Référence (Bliefert et Perraud, 2001)

2.1.2.4 Persistance des métaux

2.1.2.4.1 Persistance dans les sols

La persistance des métaux est particulièrement prononcée dans l'environnement. En effet, contrairement aux polluants organiques, les métaux ne peuvent pas être dégradés biologiquement ou chimiquement. Les métaux et leurs composés sont souvent transportés sur de grandes distances par l'air ou l'eau sans subir de transformations. Dans l'environnement, un composé métallique ne peut qu'être transformé en un composé où le métal subsistera. Dans certaines conditions, ce sont ces réactions de transformation qui conduisent à des composés toxiques.

En ce qui concerne les métaux, une autoépuration des sols n'est pas possible. Ils sont si solidement fixés aux argiles ou aux composés humiques qu'ils ne sont presque pas entraînés par l'eau. Ainsi, ils s'accumulent souvent dans le sol ou les sédiments.

2.1.2.4.2 Persistance dans les plantes

Les plantes comme les invertébrés, réagissent de façon différente selon les métaux. Certaines sont peu ou pas tolérantes et meurent au contact des métaux. D'autres ont des réactions de défense, et freinent l'absorption en sécrétant des acides faibles qui vont augmenter le pH et donc réduire la mobilité des éléments traces. D'autres enfin sont tolérants aux métaux, les accumulent et les concentrent. Ces plantes sont dites « *hyper-accumulatrices* » et « *métallophiles* ». L'aptitude à l'accumulation dépend des espèces et de la variété. En général, les plantes à croissance rapide accumulent les métaux et notamment le Ni, le Cd, le Zn et le Cu, mais très peu de Pb (Miquel, 2001).

Une des conséquences les plus sérieuses à la persistance des métaux est leur accumulation dans la chaîne alimentaire. Au bout de ces chaînes, les métaux peuvent atteindre des concentrations supérieures de plusieurs puissances de dix à celles mesurées dans l'air ou l'eau. L'organisme humain, comme d'autres organismes, est capable d'éliminer les métaux qu'il a absorbés auparavant. Toutefois, dans la plupart des cas, tout ne peut être éliminé et il y a donc accumulation. La communauté agricole met les populations en garde sur les effets potentiels de la consommation de produits issus de potagers particuliers en ville. Une étude réalisée au pays de Galles (*Finster et al.*, 2004) a mis en évidence une association directe entre la consommation de légumes provenant de potager particulier cultivé en ville (les sols urbains étant souvent très contaminés) et le taux de Pb présent dans le sang des enfants.

2.1.3 Toxicité, risques et dangers

Les sols pollués peuvent représenter une menace de contamination selon divers modes de contamination : inhalation, ingestion directe, ingestion indirecte et contact dermique.

La population est généralement exposée à un mélange de HAP et ceci quelle que soit la voie d'exposition (orale, pulmonaire et cutanée). Actuellement, les effets toxicologiques de tous les HAP sont imparfaitement connus. Toutefois, les données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains HAP pouvaient induire spécifiquement de nombreux effets sur la santé, tels que des effets systémiques (effets hépatiques, hématologiques, immunologiques et développement d'athérosclérose), des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérigènes. Il y a plusieurs dizaines de HAP, dont la toxicité est très variable : certains sont faiblement toxiques, alors que d'autres, comme le très célèbre benzo(a)pyrène, sont des cancérigènes et mutagènes reconnus depuis plusieurs années (*Leoz-Garziandia et al.*, 2000). Parmi les

cancérigènes reconnus apparaissent : BAP, BAN, BJK, INP, CRY, Dibenzo[a,h]acridine, Dibenzo[a,j]acridine, Dibenzo[a,e]pyrène, Dibenzo[a,h]pyrène, Dibenzo[a,i]pyrène, Dibenzo[a,l]pyrène, ainsi que des dérivés méthylés et nitrés de ces mêmes composés (Doornaert et Pichard, 2003). L'ACN, ANT, BPR, FLR, FLU, NPN, PYR, PHE n'apparaissent pas cancérogènes mais occasionnent des troubles hématologiques, immunologiques, hépatiques, ainsi que des effets sur la reproduction. Bien que les études toxicologiques concernant les HAP se multiplient et que des valeurs toxicologiques se définissent, il existe une multitude de référentiels quant à l'estimation de ces données telles que le mode d'exposition, la durée d'exposition, la dose d'exposition etc. De plus, l'exposition d'un individu n'est jamais exclusive à un HAP spécifique, mais à un mélange de plusieurs d'entre eux, dans des proportions spécifiques à de la source d'exposition. L'INERIS, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, propose une étude comparant les valeurs toxicologiques disponibles aux près des USEPA, ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) et RIVM (Institut National de la santé publique et de l'environnement – Pays-bas). Le Tableau 2.4 présente les valeurs toxicologiques de quelques HAP : la « Reference Dose » est définie par le USEPA, le Minimum Risk Level par l'ATSDR et le « Tolerable Daily Intake » par le RIVM.

La toxicité aiguë d'un métal dépend de plusieurs facteurs : la forme chimique, le mode d'absorption, le type d'organisme impacté, l'âge et l'état de développement, la concentration. La plupart des métaux sont des toxiques cumulatifs. Plusieurs formes du plomb sont connues dans l'environnement, comme potentiellement accessibles pour l'organisme par inhalation, ingestion ou contact dermique : Pb, PbCl₂, PbCrO₄, PbCO₃, PbO₂, PbO, Pb(NO₃)₂, PbSO₄, PbS, Pb₃O₄. (Bonnard *et al.*, 1998) Le Pb est connu pour avoir des effets hématologiques, rénaux, cardiaques, vasculaires, osseux, cancérogènes,

sur le système nerveux, ainsi que des effets sur la reproduction chez l'homme. Cet élément est particulièrement réglementé pour les milieux professionnels concernés en termes de valeurs limites d'exposition. En France, selon l'article R. 231-58 du Code du travail, ce seuil d'exposition est fixé à 0,10 mg/m³ (en Pb) pour une durée d'exposition de huit heures. Ce même seuil est fixé à 0,15 mg/m³ pour l'Union européenne, et 0,05 mg/m³ pour les États-Unis (Bonnard *et al*, 1998).

Tableau 2.4 Valeurs toxicologiques de référence pour quelques HAP

HAP	Exposition	Valeur de référence	Organes cibles
ANT	Orale	RfD = 0,3 mg/kg/j (chronique) MRL = 10 mg/kg/j (subchronique) TDI = 0,04 mg/kg/p.c/j (chronique)	Pas d'organe cible
FLU	Orale	RfD = 0,04 mg/kg/j (chronique) MRL = 0,4 mg/kg/j (subchronique) TDI = 0,04 mg/kg/p.c/j (chronique)	Foie et sang
NPN	Orale	RfD = 0,02 mg/kg/j (chronique) MRL = 0,2 mg/kg/j (subchronique) TDI = 0,04 mg/kg/p.c/j (chronique)	Sang et yeux
	Inhalation	RfD = 0,003 mg/m ³ (chronique) MRL = 0,01 mg/m ³ (subchronique)	Sang, yeux, systèmes gastro-intestinal et nerveux central
PYR	Orale	RfD = 0,03 mg/kg/j (chronique)	Reins
PHE	Orale	TDI = 0,04 mg/kg/p.c/j (chronique)	Non défini

Référence (Doornaert et Pichard, 2003).

2.1.4 Aspects réglementaires

Les préoccupations liées à l'état des sols se sont renforcées ces dernières années, pour plusieurs raisons, dont notamment les mutations de l'industrie et la pression démographique. La découverte de pollutions oubliées appelle une réponse adaptée à ces enjeux qui sont au croisement des préoccupations de santé publique, de protection de l'environnement et d'utilisation durable de l'espace.

Si les modes de gestion diffèrent d'un pays et d'un continent à l'autre, la réglementation des pollutions est tout aussi extravagante de par le monde. De nombreux pays ont établi leurs propres normes dans ce domaine. Le Tableau 2.5 présente les valeurs limites ou normes de métaux acceptables pour la contamination des sols, dans cinq pays, états ou provinces : Pays-Bas, Grande Bretagne, Allemagne, Québec-Canada, Australie (Lecomte, 1998). Le Tableau 2.6 présente ces valeurs pour divers HAP. Il est force de constater que les chiffres des deux tableaux sont forts variables, ce qui est étonnant étant donné que ces chiffres devraient normalement être établis à partir des données toxicologiques de la documentation scientifique internationale.

Tableau 2.5 Comparaison des seuils réglementaires (mg/kg) de quelques métaux courants dans les sols pour des usages commerciaux et/ou industriels

Métaux	Pays-Bas ^c	Grande-Bretagne ^c	Allemagne ^c	France ^a	Québec ^b	Australie ^c
Pb	600	600	1 000	2 000	1 000	300
Cd	20	3	10	60	20	20
As	50	10	50	120	50	100
Cr	800	600	250	7 000	800	-

a Référence (BRGM, 2000) - VCI usage non sensible

b Référence (Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec, 1999) – Critère C

c Référence (Lecomte, 1998)

Tableau 2.6 Comparaison des seuils réglementaires (mg/kg) de quelques HAP courants dans les sols pour des usages commerciaux et/ou industriels

HAPs	France ^a	Québec ^b
Anthracène (ANT)	pvl	100
Benzo[a]anthracène (BAN)	252	10
Benzo[k]fluoranthène (K)	2 520	10
Chrysène (CRY)	25 200	10
Benzo[a]pyrène (BAP)	25	10
Fluoranthène (FLR)	pvl	100
Indéno[1,2,3,c-d]pyrène (INP)	252	10
Naphtalène (NPN)	pvl	50

a Référence (BRGM, 2000) - VCI usage non sensible

b Référence (Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec, 1999) – Critère C

2.1.4.1 Au Québec

Le Ministère de l'Environnement (MENV) se préoccupe activement de la problématique des terrains contaminés sur le territoire québécois depuis 1983, date de création du programme GERLED (Groupe d'étude et de restauration des lieux d'élimination de déchets), qui a permis au Ministère de réaliser un inventaire exhaustif des dépôts de résidus industriels au Québec.

C'est en 1988 qu'est publiée la *Politique de réhabilitation des terrains contaminés*, fournissant au Ministère de l'Environnement des mécanismes administratifs permettant l'encadrement des interventions sur les terrains contaminés par des activités industrielles ou commerciales et des déversements accidentels. Cette politique est réactualisée en 1998 par la publication de la nouvelle *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*. Elle est basée sur quatre principes

fondamentaux : prévention, réhabilitation/revalorisation, pollueur/payeur, et principe d'équité.

En termes de qualité des sols, le Ministère de l'Environnement du Québec définit quatre critères :

- Niveau A : Teneurs de fond pour les paramètres inorganiques et limite de quantification pour les paramètres organiques.
- Niveau B : Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle. Sont également inclus les terrains à vocation commerciale, situés dans un secteur résidentiel.
- Niveau C : Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation commerciale, non situés dans un secteur résidentiel, et pour des terrains à usage industriel.
- Niveau D : Limites de pollution des sols acceptables en centre d'enfouissement (valeurs non exhaustives).

2.1.4.2 En France

Il n'existe pas en France de législation spécifique aux sols contaminés, mais des guides méthodologiques d'évaluation des risques qui n'ont pas force de loi. La gestion des sites dont le sol a été pollué directement ou indirectement par des activités industrielles est effectuée dans le cadre prévu par la loi du 19 juillet 1976, relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE). Dans une logique similaire à celle présentée pour le Québec, une politique de gestion des sites et sols pollués s'est d'abord fondée sur un préalable travail de recensement et de caractérisation. Puis

suivant les avancées des autres pays dans le domaine, la politique de réhabilitation et de traitement des sites s'est orientée vers la mise en place de mode de gestion des risques en fonction de l'usage des sites. À cet effet, la circulaire du 10 décembre 1999 a introduit les outils méthodologiques appropriés à la mise en œuvre de cette politique, à savoir le diagnostic approfondi et l'évaluation détaillée des risques (EDR). Fondée sur l'examen et la gestion du risque plus que sur le niveau de pollution intrinsèque, cette politique nécessite de garder la mémoire des pollutions et des actions de réhabilitations mises en œuvre, mais aussi de fixer des usages des sols compatibles avec les pollutions résiduelles après traitement du site.

La loi du 30 juillet 2003 relative à la prévention des risques technologiques et naturels et à la réparation des dommages et son décret d'application du 16 septembre 2005 ont permis des avancées notables en modifiant les conditions de cessation d'activité des installations classées industrielles et clarifiant les responsabilités en matière de remise en état d'un site industriel. (Ministère de l'Écologie et du développement durable 2007).

Un guide méthodologique d'analyses des sols pollués a été édité par le BRGM et fait état des protocoles suivis en termes d'échantillonnage et de caractérisation de contaminants de sols pollués (Jeannot et al, 2001). Des inventaires sont disponibles dans deux bases accessibles par Internet : « Basias » (<http://basias.brgm.fr>) qui répertorie environ 180 000 sites ayant connu par le passé une activité industrielle, et « Basol » (<http://basol.ecologie.gouv.fr>), qui enregistre 3 900 sites faisant l'objet de mesures de surveillance, diagnostic ou réhabilitation imposées à l'exploitant pour prévenir les nuisances et les atteintes à l'environnement.

En termes de qualité des sols, la législation sur le ICPE définit trois critères :

- VDSS : Valeurs de définition de source-sol équivalant le critère de fond (niveau A) valide au Québec.
- VCI usage sensible : Valeurs établies dans le cas où le sol est un milieu d'exposition pouvant générer un impact sur la population (dans son sens le plus large).
- VCI usage non sensible : Valeurs établies dans le cas où le sol est un milieu d'exposition pouvant générer un impact sur une population ciblée.

2.1.5 Sols et contamination mixte

2.1.5.1 Contexte

Le passé industriel des zones urbaines a généré de nombreuses pollutions dans les sols. Certaines zones urbaines sont très fortement contaminées par des polluants mixtes (organiques et inorganiques). Beaucoup de ces zones sont actuellement en train d'être redéveloppées et cette démarche s'accompagne d'une nouvelle prise en considération : le facteur pollution du sol.

Plusieurs technologies de décontamination commerciales pour les contaminants mixtes utilisent un principe de lavage des sols. Ces techniques considèrent que le contaminant est essentiellement présent dans les fines particules de sol. Pour cette raison, la fraction fine est isolée et soumise à différents traitements utilisant des fluides de lavage favorisant le relargage des polluants. La plus grosse fraction est souvent prétraitée par attrition pour libérer les fines particules adsorbées, lesquelles sont alors dirigées vers le circuit de traitement des fines particules. Le bilan de toutes ces techniques fait

apparaître que les procédés sont axés sur le traitement des fines particules avec ou sans traitement préliminaire de la fraction de sable et gravier. La distribution des métaux et des composés organiques connaît en pratique des répartitions diverses au niveau des différentes fractions granulométriques (parfois davantage de métal dans les fines, souvent présent dans toutes les fractions) (Mercier, 2000). Ce constat suggère le développement de technologies permettant de traiter des sols hétérogènes dans les fines fractions comme dans les plus grossières.

2.1.5.2 Bilan de contamination

Les chiffres présentés dans ce paragraphe sont issus du « *Bilan sur les terrains contaminés* », édité par le Ministère de l'Environnement du Québec en 2002 (Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2002). La principale source de renseignements considérée est le « *Système de gestion des terrains contaminés* » qui permet au Ministère de l'Environnement de compiler des informations générales et techniques portant sur les dossiers des terrains contaminés par des déversements accidentels, ou par des activités industrielles et commerciales. Il ne s'agit pas d'un inventaire exhaustif de terrains contaminés, mais d'une compilation des cas portés à l'attention du Ministère, soit 5 125 dossiers de terrains contaminés.

Sur ces 5 125 dossiers, 77% concernent des terrains du secteur privé contre 23% pour le secteur public. Ainsi, de l'ensemble des terrains répertoriés, 10% des cas présentent une contamination inorganique et 79% une contamination organique, alors que 11% sont touchés par une contamination mixte. Attention toutefois aux notions couvertes par ce pourcentage. En effet, le pourcentage de terrains contaminés de manière mixte (11%) considère une évaluation en termes de nombre de sites touchés par ce type de

contamination. Ces sites sont cependant généralement de grands terrains industriels de type cokerie, sidérurgie, incinérateurs, raffineries etc, générant de ce fait de gros volumes de sols à décontaminer. Les polluants majoritaires sont tant organiques qu'inorganiques. Il est à noter que les pollutions par les produits pétroliers et les hydrocarbures aromatiques monocycliques vont croissantes depuis 1993.

2.2. Techniques de réhabilitation des sols

Le traitement est une démarche qui s'inscrit complètement dans l'optique de développement durable. C'est un moyen de redonner aux sols contaminés leur qualité initiale, de permettre leur réutilisation et de limiter l'espace disponible pour l'enfouissement des matières ne pouvant être traitées afin d'éviter l'ouverture de nouveaux centres d'enfouissement, terrains sacrifiés de façon irréversible aux dépens des générations futures. Dans ce principe, l'objectif est que les coûts de traitement soient assurés par les propriétaires actuels des sols contaminés et non légués aux générations futures.

Les méthodes de traitement contemporaines visent à détruire ou diminuer les concentrations de polluants jusqu'à des concentrations acceptables et/ou à immobiliser les contaminants dans les sols. Le principe de traitement des sols peut se présenter à la Figure 2.1, à savoir : *in situ*, *ex situ*, « *on site* » ou « *off site* ». On va, à ce niveau, distinguer trois types de traitement possible : physico-chimique, biologique et thermique. Le traitement *in situ* peut impliquer le confinement du lieu, le captage et/ou traitement des eaux souterraines et des émissions atmosphériques qui génèrent généralement des coûts conséquents.

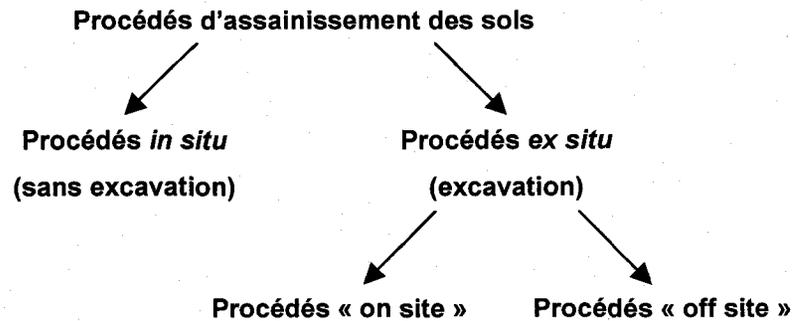


Figure 2.1 Principe d'intervention pour la réhabilitation des sols pollués

Le traitement *ex situ* fait appel en premier lieu à une excavation du sol, avant le traitement véritable sur place (*on site*) ou dans un autre lieu (*off site*). Les procédés *ex situ* considèrent essentiellement des techniques physico-chimiques de lavage et d'extraction des sols, pour lesquels les polluants ne sont ni détruits, ni transformés, mais transférés à une phase liquide ou solide, ainsi que des procédés thermiques.

L'excavation est un mode d'intervention qui augmente quelque peu les coûts, mais qui offre un meilleur contrôle en termes de qualité de décontamination :

- Pas d'interférences dues aux caractéristiques du terrain ;
- Contact intime entre des contaminants et des agents de traitement ;
- Durée de traitement plus courte.

Le traitement demande une connaissance approfondie des propriétés physico-chimiques des sols et des contaminants comme le contenu silt-argile, humus, eau, résidu solide, pH, conductivité hydraulique, porosité, contenu en C/N/O₂, la densité, solubilité, pression de vapeur, température d'ébullition et de condensation, le type de

pollution (organique, minérale, mixte) et la présence ou non de composés chlorés (BPC, PCP, pesticides, etc.) (Van Deuren *et al.*, 2002).

Si la recherche fondamentale couvre l'essentiel des modes de traitement (biologique, physico-chimique, thermique), la recherche appliquée s'oriente vers des projets économiquement réalisables. Parmi les méthodes de traitement *ex situ*, les techniques prédominantes en Europe sont présentées au Tableau 2.7 (Vik et Bardos, 2002).

Tableau 2.7 Techniques et coûts de traitement *ex situ* prédominants en Europe

Techniques	Coût (Euros/t)
Biorémediation	20-40
Lavage de sol & autres techniques associées <i>ex situ</i>	20-200
Solidification et stabilisation	80-150
Traitements thermiques	30-100

Selon l'Agence pour la protection de l'environnement américaine (USEPA, 2004), les technologies les plus communément implantées aux États-Unis sont l'incinération (sur site ou hors site), la solidification/stabilisation, l'extraction par vapeur et la désorption thermique. Il est difficile d'obtenir des données comparables dans les estimations de coûts des technologies utilisées. Les coûts varient avec les technologies, les sols, les contaminants (Vik et Bardos, 2002). Si différentes technologies sont disponibles pour le traitement des sols, le lavage de sol (comprenant la flottation) reste une des technologies les plus prometteuses en raison de ces coûts généralement acceptables (Grasso *et al.*, 1997) et sa relative facilité de mise en oeuvre.

Des techniques de réhabilitation, plus douces, plus vertes, plus « exotiques », telle que la phytoremédiation, sont en étude aux quatre coins du monde et abordent des modes de contamination mixtes et complexes (Singer *et al.*, 2007). Bien que le potentiel

d'accumulation de certains contaminants par certains végétaux ne soit plus à démontrer, il reste quelques réserves émises quant à l'utilisation de telles techniques. Si le traitement des végétaux contaminés en est une, la pression foncière qui existe sur la plupart des terrains contaminés en est une autre. Les délais de traitement associés à la culture de végétaux sur des terrains pollués, ne permet pas souvent d'envisager ces techniques pour le cas de terrains revalorisés à des fins commerciales ou résidentielles.

2.3. Lavage de sol

2.3.1 Généralités

Le lavage de sol, plus communément désigné sous son appellation anglophone « soil washing », est un procédé *ex situ* basé sur l'idée d'un rinçage à l'eau pour enlever des contaminants (les « décoller » de la matrice sol et les transférer à une phase annexe concentrée). Le processus d'extraction des contaminants organiques et/ou inorganiques du sol peut se faire d'une des deux manières suivantes (Mulligan *et al.*, 2001b) :

- En les dissolvant ou en les transférant à la solution de lavage ;
- En les concentrant dans un plus petit volume de sol par séparation particulaire, gravimétrique, flottation et/ou attrition.

Le lavage de sol est un procédé chimique toujours associé à des procédés minéralurgiques de séparation et d'extraction, ainsi qu'à des procédés de traitement d'effluents contaminés (Kuhlman et Greenfield, 1999). Cette technique de transfert des polluants en phase aqueuse nécessite un traitement des effluents en aval. La notion de « lavage de sol », telle que définie dans cette étude, ne considère que les étapes de procédés faisant intervenir une manipulation du sol en solution aqueuse, une partie spécifique étant dédiée aux procédés de traitement des effluents générés par des

procédés de lavage en tant que tel. Le « soil washing » s'applique aux sols, sédiments, roches et boues d'épuration. Son principe est assez simple. Les contaminants adsorbés sur les fines particules de sol sont séparés et extraits de la masse de sol. Le pouvoir de lavage de l'eau est augmenté par l'ajout d'agents tensioactifs, d'agents chélatants et/ou par un ajustement du pH.

Pour les sols présentant des contaminations mixtes et hétérogènes, il est difficile de mettre en place une cellule de lavage unique qui puisse être active sur l'ensemble des contaminants. Dans ces cas particuliers, il est nécessaire de procéder à un traitement comprenant plusieurs cellules de lavage, chacune adaptée à un type de contaminant (Vik et Bardos, 2002). La clé pour un lavage efficace des sols résulte de l'arrangement et la configuration des unités de procédés, ainsi que de la caractérisation et la compréhension des interactions polluants/sol (Mann, 1999). Un chapitre détaillé du « *Remediation technologies screening matrix and reference guide* » fait état des caractéristiques des sols influençant les paramètres du procédés de lavage, distribution granulométriques, type de sol, structure et propriétés physiques, présence de moisissures, nature et concentration des polluants, teneur en COT, texture, capacité d'échange cationique, (Van Deuren *et al.*, 2002). Les contaminants candidats au lavage de sol sont principalement les métaux, les organiques semi-volatils, les HAP, pesticides et BPC et éléments faiblement radioactifs (Mann, 1999). Si le lavage des HAP est généralement associé à l'action d'un tensioactif, le lavage des métaux peut être réalisé à l'aide de divers agents : pH, chélatants, biosurfactants, oxydants. Ces additifs sont aussi utilisés pour des procédés de lavages in situ (Shiau, 2006).

L'excavation, bien qu'associée à un coût direct d'opération et de transport, présente une réelle rationalité économique du fait, lors du traitement, des concentrateurs placés en amont de la cellule de lavage, qui permettent de concentrer les polluants dans un plus

petit volume de sol à traiter par lavage. Ainsi, de moins grandes quantités de surfactant et d'eau, sont utilisées. Ce procédé permet de traiter tant les organiques que les inorganiques (Mann, 1999). Actuellement, cette technique est utilisée de façon intensive en Europe, mais est beaucoup moins répandue aux États-Unis. Le coût moyen de cette technologie, incluant l'excavation, est d'environ 170 \$US par tonne de sol à traiter selon les sols, les contaminants et les traitements préalables nécessaires (USEPA, 2004).

Avant de poursuivre plus loin dans la notion de lavage de sols, il semble nécessaire de définir certains termes tels qu'ils seront utilisés dans la suite du document. En effet, la notion de lavage des sols fondamentale (« *soil washing* ») englobe un ensemble de techniques physico-chimiques de décontamination (concentrateurs physiques, cellule de lavage, cellule de flottation, colonne de flottation...). Au sein de notre étude, l'appellation « *lavage de sol* » ne considèrera que la seule étape de lavage en cellule à l'aide d'agents chimiques. Les traitements minéralurgiques éventuels, placés en amont de cette cellule seront désignés sous le terme de procédés miniers. Le lavage effectué à l'aide d'injection d'air sera, lui, désigné sous le terme de flottation. Le traitement des effluents générés sera désigné sous cette même appellation.

La flottation est un procédé physico-chimique complexe, dont le principe repose sur les propriétés de surface naturelles ou stimulées de la matrice considérée (caractère hydrophile ou hydrophobe) (Bouchard, 2001). Le système consiste en une pulpe (matrice/eau/agents de flottation) maintenue sous agitation et subissant sur des intervalles de temps bien définis des injections d'air à des débits très précis. C'est ce dernier processus qui permet de faire flotter les contaminants par un transport sélectif des particules hydrophobes. En effet, Les particules présentant des surfaces hydrophobes se fixent aux bulles d'air lorsqu'elles entrent en collision avec elles, alors que les particules hydrophiles restent en solution. Les bulles d'air entraînent les

particules hydrophobes jusqu'à la surface de la pulpe où elles forment une mousse chargée (contaminée) (Bouchard, 2001). Si la flottation s'avère efficace pour l'enlèvement des métaux des sols et sédiments (Vanthuyne *et al.*, 2003), elle l'est également vis à vis des contaminants organiques hydrophobes (Zhang *et al.*, 2001)

2.3.2 Traitement chimique des HAP

Le lavage des sols à l'aide de surfactants a été suggéré comme une méthode d'avenir pour le traitement des contaminants organiques des sols et des eaux souterraines (Abdul *et al.*, 1990).

2.3.2.1 Notions de base

Le lavage des HAP des sols fait appel à des tensioactifs, agents de lavage qui permettent de diminuer la tension superficielle et ainsi, de mobiliser des contaminants jusqu'alors insolubles en milieu aqueux. Les tensioactifs, au-delà de la concentration micellaire critique (CMC), forment des agrégats dans l'eau appelés micelles. Les micelles sont capables de solubiliser les HAP (Edwards *et al.*, 1991 ; Guha *et al.*, 1998a ; Guha *et al.*, 1998b ; Prak et Pritchard, 2002). Cette solubilisation dépend du type et de la quantité de tensioactif utilisé, du temps de contact, des interactions sols/surfactants, de l'hydrophobicité (Yeom *et al.*, 1996). Il est possible d'utiliser des mélanges de tensioactifs et/ou additifs comme des alcools ou des sels. L'utilisation d'agents de surface est considérée comme une démarche viable pour le traitement des sols contaminés par des composés hydrophobes (Abdul *et al.*, 1990). Pour être économiques et intégrés à une démarche de développement durable, les surfactants

doivent être régénérés et réutilisés dans le processus de lavage, si leur coût est élevé comme pour les biosurfactants.

2.3.2.1.1 Définitions des agents de surface

Les agents de surface sont des composés chimiques amphiphiles constitués d'une longue chaîne carbonée aux propriétés lipophiles (queue) et d'un groupement polaire (tête). Les agents de surfaces sont également communément désignés sous les noms de : surfactants, agents tensioactifs, détergents, etc. Cette structure donne au tensioactif un caractère particulier qui le rend hydrophobe (la queue) et hydrophile (la tête). La tête hydrophile est un groupe ionique ou un groupe fortement polaire. Le Tableau 2.8 présente un classement des agents de surface selon la nature de ce groupe.

Tableau 2.8 Classes de tensioactif

Types de tensioactif	Anionique	Cationique	Amphotère ou zwitterionique	Non ionique
Charge	-	+	+, -	O
Exemple	RSO ₃ ⁻ Sulfonates	RNH ₃ ⁺ Amines, ammonium quaternaires	RN ⁺ NH ₂ CH ₂ COO ⁻ Bétaïne	RC ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) _x OH Polyoxyéthylène alkyl phénol

Référence (Rosen, 1989)

Le HLB, ou balance hydrophile – lipophile, est une caractéristique des tensioactifs. Il est étroitement lié à la structure de leur molécule, sa valeur est d'autant plus élevée que le tensioactif est plus hydrophile. Le HLB est principalement utilisé pour la classification des tensioactifs non ioniques, mais peut dans une certaine mesure être étendue aux surfactants ioniques. Cette grandeur adimensionnelle traduit l'importance relative des groupements polaires et de la partie apolaire et conditionne les affinités relatives pour l'eau et pour les milieux organiques. Le HLB est une échelle arbitraire comprise entre 0

et 20, admettant que pour des valeurs comprises entre 0 et 10-12, les surfactants sont dits lipophiles, et hydrophile pour des valeurs variant de 10-12 à 20. Comme précisé, cette échelle s'applique aux surfactants non ioniques. Dans le cas de surfactants ioniques, la gamme de HLB peut être étendue jusqu'à 40 (valeur de HLB du sodium dodecyl sulfate SDS), la limite lipophile/hydrophile restant fixée à 10-12.

2.3.2.1.2 Propriétés des agents de surface

Comme résultante de ses propriétés amphiphiles, un tensioactif est capable de s'adsorber à l'interface du système solide/liquide (sol/eau) et ainsi, de réduire les énergies interfaciales (Rosen, 1989). A faible concentration, les tensioactifs sont présents sous formes de monomères en solution. Ces monomères s'accumulent à l'interface solide/liquide jusqu'à saturation de cette dernière. Si la quantité de tensioactifs augmente, les monomères s'agglomèrent pour former des micelles - agglomérats de quelques dizaines à quelques centaines de molécules (Edwards *et al.*, 1991).

La concentration à laquelle les premières micelles se forment est appelée concentration micellaire critique (CMC). Cette association sous forme de micelles génère la création de zones hydrophobes en solutions aqueuses (Edwards *et al.*, 1991) et hydrophiles en solutions huileuses. La zone hydrophobe résulte de la concentration des chaînes carbonées des tensioactifs. Cette propriété permet au tensioactif de solubiliser (transporter en solution aqueuse) des composés hydrophobes. À partir de cette CMC, les propriétés physiques des solutions de surfactants changent de façon brutale (Osipow, 1962).

La CMC est donc une caractéristique majeure qui guide le choix des surfactants selon les applications envisagées. Au-delà de la CMC, l'ajout de surfactant est sans impact

sur la tension superficielle. Généralement, la CMC définit les conditions optimales de détergence, de mousse, etc. Le pouvoir solubilisant des surfactants apparaît à une concentration voisine de la CMC et augmente avec des ajouts au delà de la CMC (Osipow, 1962). Cette CMC est une caractéristique spécifique de chaque surfactant. En effet, ce paramètre varie pour chaque tensioactif et est fonction de la température, des liaisons ioniques et de la présence ou non d'additifs organiques et/ou minéraux (Haigh, 1996). Le nombre moyen de molécules tensioactives par micelle est appelé nombre d'agrégats. La CMC est fonction du nombre d'atomes de carbone le long de la chaîne carbonée du tensioactif (Osipow, 1962) et ainsi, plus la chaîne carbonée est longue, plus la CMC est faible.

Des recherches ont montré que l'association de surfactants, dans des proportions bien définies, génère une synergie, i.e. une aptitude de la solution à adopter des propriétés meilleures que celles de chacun des surfactants individuellement. Ainsi, pour un mélange de surfactants non-ionique/anionique, la CMC de la solution sera considérablement diminuée et la taille des micelles formées bien plus importante (Zhu et Feng, 2003) et, par là-même, la solubilisation.

L'adsorption des surfactants est influencée par de nombreux facteurs : la nature des groupes présents à l'interface, la structure moléculaire du surfactant adsorbé, l'environnement de la phase aqueuse (pH, électrolyte, additifs, température) (Rosen, 1989).

Parallèlement à l'utilisation de surfactants, la recherche actuelle étudie la possible utilisation de biosurfactants pour la décontamination des eaux usées et des déchets (Mulligan *et al.*, 2001a) ; (Mulligan *et al.*, 2001b).

2.3.2.2 Recherche et lavage de sols contaminés par des HAP

Si un considérable corps de littérature existe sur l'utilisation des surfactants pour le traitement des eaux souterraines (Abdul *et al.*, 1990 ; Edwards *et al.*, 1991), l'effet des surfactants sur le lavage de sols *ex situ* contaminés est un thème moins riche (Deshpande *et al.*, 1999 ; Iturbe *et al.*, 2003).

Le lavage des sols à l'aide de surfactants résulte de deux mécanismes : le premier intervient à des concentrations inférieures à la CMC et consiste en une concentration des tensioactifs à l'interface solide/liquide, alors que le deuxième mécanisme intervient au-delà de la CMC et se définit comme une solubilisation des contaminants au sein des micelles. Dans la première étape du mécanisme, les tensioactifs sous forme de monomères se concentrent à l'interface et modifient l'angle de contact entre sol et contaminants. Ces surfactants adsorbés à la surface des contaminants entraînent une répulsion entre la tête des tensioactifs et les particules de sol, facilitant ainsi la séparation des contaminants organiques de la matrice sol. À ce stade, des courants convectifs assurent une agitation qui fournit l'énergie nécessaire à la création de surface additionnelle au sein de la phase organique et qui permet de déplacer les contaminants organiques du sol en solution. La deuxième étape, appelée solubilisation, résulte du fractionnement des contaminants dans la zone centrale hydrophobe des micelles.

Des équipes de recherche travaillent sur le transport des HAP par les surfactants, la modélisation et la prédiction des quantités de contaminants disponibles (Yeom *et al.*, 1995 ; Yeom *et al.*, 1996 ; Finkel *et al.*, 1999 ; Chu et So, 2001).

Des expériences ont démontré le potentiel de biodégradation des HAP à l'aide de surfactants (Guha et Jaffe, 1996) et de biosurfactants (Mulligan *et al.*, 1999 ; Mulligan, 2005). Les bactéries se développent en consommant de la matière organique et produisent généralement des émulsifiants potentiels, appelés biosurfactants. Les

biosurfactants rassemblent des glycolipides, lipopeptides, phospholipides, acides gras, lipides neutres, des composés particuliers et polymériques, soit un ensemble de composés tensioactifs anioniques ou neutres. Une large gamme de microorganismes permet de produire ces composés (Mulligan, 2005). Parmi les biosurfactants produits par les microorganismes, les composés à haut poids moléculaire apparaissent comme les moins efficaces en terme de réduction d'énergies interfaciales, mais très efficaces pour émulsifier les huiles et prévenir leur coalescence (Ron et Rosenberg, 2002). Les rhamnolipides produits par *Pseudomonas aeruginosa* sont les biosurfactants les plus étudiés, suivi des sophorolipides et des surfactin. Les études autour de ces composés se sont orientées essentiellement vers l'amélioration de la récupération et du transport de pétrole brut et de composés organiques (Mulligan, 2005). De façon générale, des agents tensioactifs sont considérés comme potentiellement utiles pour faciliter la biorémédiation de sites contaminés par des HAP (Zhao *et al.*, 2005b).

2.3.2.2.1 CMC et interface sol/solution aqueuse

Dans un système sol/solution aqueuse, la solubilisation des HAP survient à des concentrations supérieures à la CMC en milieu aqueux pur (eau/surfactant). La concentration élevée à laquelle démarre la solubilisation en présence de sol doit être considérée comme la CMC effective (CMC_{eff}). Il a été suggéré qu'en présence de sol, la solubilisation engendrée par la phase aqueuse fractionnant les HAP augmente de façon linéaire avec la concentration des micelles de surfactant. Une étude illustre cette supériorité de la CMC_{eff} par rapport à la CMC en milieu aqueux (Zheng et Obbard, 2002). Ainsi, plus le ratio sol/eau est faible, meilleure est la solubilisation des HAP.

Le lavage des sols à l'aide de surfactants résulte de deux mécanismes : solubilisation par micellisation et l'élargissement de la couche de diffusion. Yeom et al. (1996) ont montré, que le taux de solubilisation des HAP était favorisé par l'augmentation de la diffusivité causée par les surfactants. Il est à noter que ce paramètre de diffusivité varie avec les surfactants. La densité d'adsorption est fonction tant de la masse moléculaire du surfactant que de son caractère hydrophile (HLB - Hydrophile Lipophile Balance).

2.3.2.2.2 *Surfactants et HAP*

Bien que la science pour la décontamination des HAP dans les sols par lavage de sol soit jeune, ce type d'étude se multiplie. De nombreuses équipes cherchent de part le monde à déterminer les types et doses de surfactants adaptées à ce type de décontamination. L'adsorption des surfactants sur les sols dépend du type de surfactant et de la minéralogie du sol.

Au Mexique et en Chine, des équipes de chercheurs ont comparé l'efficacité d'extraction de plusieurs surfactants vis-à-vis des HAP contenus dans des sols contaminés, en présence ou non de sel : TW80, Brij 35, SDS, Triton X-100 et autres (Lopez *et al.*, 2005 Zhao *et al.*, 2005b) . De ces résultats, le TW80 apparaît comme l'agent assurant la meilleure solubilisation des HAP. Il est à noter que l'addition de NaCl permet d'augmenter considérablement l'efficacité du SDS (jusque là considéré comme le moins efficace des agents de surface utilisés).

La plupart des études réalisées autour des agents de surface et du lavage de sols contaminés utilisent des surfactant purs. De nombreux facteurs (tensioactif, sol, dureté de l'eau) diminuent l'efficacité d'action des surfactants, et de ce fait, augmentent les coûts d'utilisation (Zhao *et al.*, 2005a). Les agents anioniques peuvent, en fonction de la

dureté de l'eau, précipiter ; les non ioniques ont tendance à s'adsorber sur les fines particules et deviennent indisponibles pour la solubilisation des polluants (Zhao *et al.*, 2005b). Des études ont démontré la supériorité d'action des mélanges de surfactants pour la réhabilitation des sols (Zhu et Feng, 2003 ; Zhou et Zhu, 2004 ; Zhao *et al.*, 2005b ; Zhou et Zhu, 2005). Les associations anionique/non-ionique permettent de réduire les pertes de surfactants par sorption et précipitation, et d'augmenter l'efficacité du lavage des sols contaminés.

En Chine, une équipe de recherche a évalué le potentiel de solubilisation du phénanthrène pour trois mélanges de surfactants anionique/non-ionique comme suit : SDS/TW80 > SDS/Brij 35 > SDS/Triton X100. Durant la formation de micelles mixtes, les non-ioniques sont insérés au cœur de la micelle anionique et s'arrangent pour diminuer les forces de répulsion des têtes anioniques. Les micelles mixtes apparaissent à des CMC bien inférieures à celles des surfactants utilisés seuls (Zhao *et al.*, 2005b).

De l'ensemble de ces études, il ressort que si l'action d'un surfactant est fonction de sa nature et de son dosage dans le milieu réactionnel, elle se trouve également être une fonction du type de HAP, du type de sol, du temps de contact, etc. Bien que certaines études aient tenté de mettre en place des guides méthodologiques, visant à guider le choix des surfactants pour le lavage des sols, la multitude de paramètres intervenants, rend cette approche très complexe (Deshpande *et al.*, 1999).

Il faut noter que le lavage de HAP à l'aide de surfactants considère plus l'utilisation de tensioactifs anioniques (Huang et Lee, 2001), non-ioniques (Li et Chen, 2002) et de mélange de ces deux types de surfactants (Zhu et Feng, 2003 ; Zhou et Zhu, 2005), que de tensioactifs cationiques ou amphotères. L'étude des composés amphotères et de leur utilisation reste très théorique et vise plus à évaluer leur comportement en solution aqueuse qu'à proposer une véritable application environnementale de ces composés

(Chorro *et al.*, 1996 ; Leidreiter *et al.*, 1997 ; El-Dougdoug, 1999 ; Danov *et al.*, 2004 ; Mullally et Marangoni, 2004). Parmi les tensioactifs amphotères, les structures bétainiques sont les plus célèbres et les plus prometteuses (Kudaibergenov, 2002). Une étude menée en Chine s'est portée sur le pouvoir de solubilisation micellaire du pyrène par N-(3-Dodécyloxy-2-hydroxypropyl)-N,N-diméthylglycine (DHDG) et a ainsi prouvé le potentiel d'utilisation de ce composé en solution aqueuse (Guan et Tung, 1998). Le DHDG a été évalué sous sa forme cationique (à pH 4) et sous sa forme zwitterionique (à pH 7). Ainsi, la constante de solubilisation du pyrène s'avère plus importante pour les micelles de DHDG cationiques, que pour les mêmes micelles formées à pH neutre (forme amphotère). Ce phénomène est expliqué par le plus fort potentiel électrique qui règne en surface des micelles de DHDG cationique.

Au Royaume-Uni, une équipe de recherche a essayé d'évaluer l'adsorption de surfactants amphotères (n-Dodécyl-N,N-diméthylamino-acétate) et de mélange n-Dodécyl-N,N-diméthylamino-acétate/SDS à une interface hydrophobe solide/liquide (Hines *et al.*, 1997). Les résultats obtenus montrent que l'adsorption de ces surfactants à une surface solide hydrophobe avoisine l'adsorption observée pour ces mêmes composés à une interface liquide/liquide ou air/liquide. Pour le lavage des hydrocarbures, les meilleurs surfactants et biosurfactants apparaissent être des composés non ioniques comme le TW80 (Lopez *et al.*, 2005) et anioniques comme des rhamnolipides (Bordas et Lafrance, 2001) ; (Lafrance et Lapointe, 1998).

2.3.2.2.3 Solvants et HAP

Dans le traitement des sols, le choix du surfactant pour un lavage *ex situ* (ou *in situ*) dépend de nombreux facteurs. La solubilité du polluant dans le solvant et la miscibilité

du solvant dans l'eau sont les paramètres les plus importants. Aux États-Unis, des travaux ont été réalisés sur l'extraction de HAP de sol à l'aide de divers solvants (éthanol, 2-propanol, acétone, 1-pentanol, eau) (Khodadoust *et al.*, 2000). Les extractions sont réalisées par des solvants purs ou des mélanges de ratio de 1/1000 à 1/2 (g/mL) à travers trois étapes successives de lavage. Il apparaît de cette étude que tous les solvants étudiés ont des capacités d'extraction comparables. L'utilisation de l'acétone est discutable du fait de sa toxicité et de son coût. Dans la sélection d'un mélange de solvant, le 1-pentanol apparaît comme un bon co-solvant (meilleure extraction du naphthalène) avec de l'éthanol ou du 2-propanol comme solvant primaire, du fait de leur faible coût et de la possibilité de les régénérer pour les réutiliser. Des extractions ont ainsi été menées et les résultats montrent qu'un mélange 1-pentanol (5%), eau (10%) et éthanol (85%) pour un ratio 1 g : 4 mL est efficace pour traiter les HAP. À raison de trois lavages successifs, 95% des HAP ont été extraits. L'étude de la cinétique d'extraction montre que pour cette séquence d'extraction, une période de 12 h est nécessaire pour extraire les HAP à 2, 3 et 4 cycles, alors qu'un temps de 24 h est essentiel pour extraire des molécules à 5 et 6 cycles. Ainsi, il apparaît que plus le polluant présente un caractère hydrophobe, plus la désorption de la matrice est lente. Au Japon, une équipe a étudié le lavage de sols contaminés par des HAP (FLR, NPN, ACY, ACN, FLU, PHE, ANT, PYR, BAN, BJ, BAP, INP, fluorénène, anthraquinone, 9-fluorone, benzo(a)anthracène-7,12-dione, 1,8-naphtalic anhydride) par de l'éthanol et du dichlorométhane. Le lavage s'effectue sur des sols pollués artificiellement en laboratoire, à 30°C, dans une proportion volume éthanol (ml) sur la masse de sol (g) équivalente à 3. L'échantillon est alors placé sous agitation pendant 24 h avant de subir d'autres lavages. Le premier lavage permet l'extraction de 73 à 91% de la contamination pour tous les HAP étudiés (Lee et Hosomi, 1999). Ces études réalisées autour de l'extraction de HAP de sols par des solvants ne sauraient en aucun cas s'étendre à des applications

industrielles dans la mesure où les proportions suggérées entraîneraient la manipulation de trop gros réacteurs, de trop grandes quantités de solvants onéreux et, de ce fait, des investissements, des coûts et des mesures de sécurité démesurés.

2.3.2.2.4 Oxydation

L'oxydation chimique fait récemment l'objet de nombreuses études liées au traitement des HAP. Certainement lié au besoin de reproduire, par voie chimique, les résultats de dégradation des mêmes composés obtenus par voie biologique à l'aide de microorganismes, divers agents et mode d'oxydation sont étudiés : ozonation (Goi et Trapido, 2003), oxydation par réactif de Fenton (Flotron *et al.*, 2004), eaux pressurisées à haute température (Dadkhah et Akgerman, 2006). Les deux premières techniques restent les plus appréciées (Rivas, 2006). Une étude réalisée en Suède compare l'ozonation et l'oxydation par réactif de Fenton et bien que dans de minimes proportions, cette dernière technique semble la plus efficace quand à l'enlèvement de HAP de sols pollués (Jonsson *et al.*, 2006). Cette même équipe propose également un pré-traitement des sols contaminés à l'éthanol, facilitant la désorption des HAP pour l'étape d'oxydation de type Fenton en aval (Lundstedt *et al.*, 2006 ; Lee et Hosomi, 1999).

2.3.3 Traitement chimique des métaux

Le lavage des métaux peut être réalisé à l'aide de divers agents : pH (Neale *et al.*, 1997), chélatants (Peters, 1999), biosurfactants (Mulligan *et al.*, 1999), oxydants (Blais *et al.*, 2001). Les agents les plus largement utilisés restent cependant les acides et les chélatants (Neilson *et al.*, 2003). La solubilisation chimique s'opère sur le sol placé dans un réacteur où il est mis en pulpe à l'aide d'eau. Le contenu du réacteur est agité

mécaniquement, et les principaux paramètres de contrôle sont le pourcentage de solides totaux, le taux d'agitation, le pH, le temps de réaction, les types et concentrations d'acides ou autres agents chimiques, le contrôle de la température etc. Lors du procédé, les métaux sont solubilisés, puis une séparation solide-liquide (ex : filtration) permet d'obtenir les métaux dans le liquide et des sols décontaminés. Les métaux en solution sont généralement concentrés par précipitation chimique et l'eau est re-circulée dans le procédé.

2.3.3.1 Lixiviation acide

L'acidification du sol provoque sous certaines conditions la libération des métaux, de leur matrice vers une phase aqueuse. Ce processus chimique est utilisé en assainissement des sols et sédiments et permet en transférant les métaux à une solution de lavage acide d'assainir la matrice. Legiec a comparé l'efficacité des acides acétique, chlorhydrique, citrique et de la soude caustique, ainsi que du chlorure de Na comme agent lixiviant (Legiec, 1997). Il a mis en évidence que l'utilisation du HCl, couplé à du NaCl 0,5 ou 1,0M donnait la meilleure efficacité pour enlever le Pb. Nedwed et Clifford utilisent aussi HCl avec une solution concentrée de NaCl (4 à 6M) pour décontaminer un sol contaminé au Pb (Nedwed et Clifford, 1997). Ce même type de solutions saturées en sel et maintenue à pH3 a été testé et valide la solubilisation du plomb de sols par formations de chlorocomplexes en solution (Djedidi *et al.*, 2005). Utilisant les propriétés conductrices du milieu, l'étude propose également un mode de traitement des effluents générés par électrodéposition.

Dans une autre étude importante (VanBenschoten *et al.*, 1997), les sept sols étudiés ne sont traités dans un premier temps que par gravité avec la table de Wilfley pour la

fraction de 75 à 850 µm et avec le jig pour celle de 850 à 4 750 µm. Ces fractions sont par la suite traitées par procédé chimique alors que les particules inférieures à 75 µm ne sont pas traitées. La grande majorité des procédés minéralurgiques ne traitent pas cette fraction qui est généralement gérée comme un déchet (VanBenschoten *et al.*, 1997). Les procédés miniers ainsi testés assurent l'enlèvement de plus de 84% du Pb total sur l'ensemble des échantillons de sol étudiés. Le Pb restant dans les sols est issu d'une forme minérale non fragmentable sous l'action de ces procédés, c'est pourquoi des essais d'extraction chimique sont poursuivis. Concernant les méthodes chimiques d'extraction testées, les conditions permettant le meilleur enlèvement du Pb concernent des lavages à l'aide d'HCl à pH1 et d'EDTA 0,01N à pH3 (HCl) qui dans des proportions similaires assurent l'enlèvement du Pb non fragmentable.

Au Québec, l'équipe d'assainissement de l'INRS-ETE s'est intéressée à la décontamination à l'échelle pilote de sols et de sédiments contaminés (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) par lixiviation chimique (Mercier *et al.*, 1996 ; Blais *et al.*, 2000 ; Blais *et al.*, 2001). Ainsi, divers acides couplés à des agents oxydants ont été testés et assurent des abattements importants de certains contaminants : Pb (52 à 76%), Cd (54 à 92%), Zn (69 à 93%). Pour les autres métaux, ces résultats sont plus faibles : Cr (13 à 30%), Ni (0 à 16%), Cu (11 à 34%) dans le cas de sédiments peu contaminés mais plus élevés dans les sols moyennement contaminés. Une autre étude s'est portée sur le traitement physico-chimique de sols contaminés par des métaux (Pb, Cu, Zn, Sn et Fe) en considérant différentes fractions granulométriques ($x < 63$ à $850 \mu\text{m} > x$) (Mercier *et al.*, 2001). Le procédé développé consiste en un premier traitement physique par JIG pour la fraction 850 à 4 000 µm et par spirale pour la fraction 63 à 850 µm suivi en deuxième lieu d'une lixiviation acide (HCl/CH₃COOH) sur le concentré obtenu du traitement minier lorsque requis pour rencontrer le critère C. La fraction fine inférieure à 63 µm est traitée

directement par lixiviation acide ($\text{HCl}/\text{CH}_3\text{COOH}$) à 37°C . Les pourcentages d'enlèvements les plus importants concernent la fraction 63 à $850 \mu\text{m}$, puis la fraction inférieure à $63 \mu\text{m}$ et, enfin, la fraction supérieure à $850 \mu\text{m}$. Ainsi, pour la fraction comprise entre 63 et $850 \mu\text{m}$ les pourcentages d'enlèvement sont : 63% pour le Pb, 80% pour le Cu et 63% pour le Zn. L'étain reste le seul métal insensible au traitement infligé.

De tels procédés de lavage concentrent ainsi les métaux dans des lixiviats acides. Le traitement de ceux-ci consiste généralement en une précipitation des métaux par l'ajout de lait de chaux (Levasseur *et al.*, 2004) ou un traitement électrochimique (Meunier *et al.*, 2004 ; Djedidi *et al.*, 2005). Bien que les lavages acides mènent à des résultats satisfaisants, les opinions divergent quant à l'utilisation de ces procédés, du fait de la dénaturation du sol qui peuvent survenir durant le lavage (altération des propriétés physico-chimiques du sol) et de la destruction de la microflore (Neilson *et al.*, 2003).

2.3.3.2 Complexation

La complexation est un autre mécanisme réactionnel spécifique des métaux de transition faisant intervenir des composés présentant des paires électroniques libres, des ligands. Les ligands interagissent avec les orbitales vacantes des métaux de transition, créant alors une liaison de coordination ou liaison dative. Cette interaction permet ainsi de solubiliser les métaux.

Des travaux de lavage de sols à l'aide de complexant présentant de fortes constantes de complexation vis-à-vis des contaminants métalliques sont étudiés. Le DTPA apparaît comme le plus efficace de cette famille. Comme dans le cas du traitement par les acides, l'utilisation de ces agents génère des risques pour l'environnement et la santé. En effet, les complexants résiduels contenus dans le sol après traitement peuvent

induire une mobilisation des métaux sur site après ré-implantation du sol (Neilson *et al.*, 2003), il faut donc éliminer les traces de complexants dans le sol décontaminé en fin de procédé.

Une étude a été menée à Singapour, visant à évaluer les paramètres optimaux (pH, [EDTA] et temps de lavage) de lavage d'un sol contaminé artificiellement par des solutions de Pb, Cd et Ni à des concentrations avoisinant les 2 500, 250 et 600 mg/kg de sol sec respectivement (Lim *et al.*, 2005). Ainsi, sur une gamme de pH s'étalant de 4,5 à 8,5, la variation du taux d'extraction des métaux considérés n'apparaît pas significative bien que ce taux soit tout de même plus fort pour des pH acides. Pb et Cd ont pu être presque totalement extraits, pour des concentrations d'EDTA variant de 0,002 à 0,01 et ce, en un temps d'extraction de 15 min. Les résultats obtenus de cette étude préconisent les conditions de lavage suivantes pour assurer la préservation de la composition minérale du sol : une étape d'extraction de 30 min à l'aide d'EDTA (0,002M) et à pH 7. La faible concentration d'EDTA et le pH neutre suggéré permettent également de prévenir une perte considérable d'EDTA du fait de la possible ré-adsorption des complexes sur les particules de sol qui intervient à des pH faibles et des concentrations élevées de complexant (Lim *et al.*, 2005).

À Rome en Italie des chercheurs étudient le traitement de sols contaminés par du cuivre à l'aide d'EDTA et le mécanisme de complexation prenant place dans le milieu réactionnel (Di Palma et Ferrantelli, 2005). Ainsi, il apparaît que l'extraction du cuivre (généralisable à plusieurs métaux) d'un sol par l'EDTA en cellule de lavage fait intervenir deux étapes distinctes : (1) la dissolution des sels métalliques, menant à l'augmentation des concentrations de Cu^{2+} et de quelques autres cations tels que le Ca^{2+} dans la solution de lavage ; (2) une réaction d'échange entre complexes de calcium et complexe de cuivre ($\text{Ca}_2\text{-EDTA} \Rightarrow \text{Cu}_2\text{-EDTA}$) correspondant à une augmentation du pH. Cette

même équipe s'est intéressée à l'efficacité d'action de l'EDTA vis-à-vis de contaminants métalliques (le cuivre) selon la nature du sol traité (Di Palma *et al.*, 2004). Ainsi, trois types de sols ont été testés: un sol calcaire, un sol sablonneux et un sol hautement organique et les rendements d'extraction obtenus après lavage à l'EDTA (de 0,01 à 0,05M) atteignent respectivement : 93%, 85% et 97%. Cette étude montre également qu'après lavage, il est nécessaire de procéder à un rinçage de la matrice à l'eau afin de laver les traces d'EDTA, qui pourraient, dans le futur, engendrer une lixiviation de métaux si le sol est re-implanté sur un site. Les résultats montrent également que pour des lavages en excès d'EDTA sur un sol calcaire, la calcite est consommée par le complexant durant le lavage. Une autre étude de cette même équipe propose une méthode de précipitation des métaux complexés par l'EDTA contenus dans les effluents générés par ajout de chlorure ferrique sous conditions alcaline (NaOH) après une étape de déstabilisation des complexes par de l'acide sulfurique. Ainsi 99,5% du Pb lavé a pu être précipité (Di Palma *et al.*, 2003). Ce même rendement de précipitation est observé pour le cuivre (Di Palma et Ferrantelli, 2005). Il est important de souligner que toutes les études menées par cette équipe de recherche traitent des sols contaminés de façon artificielle.

À Montréal, une équipe de recherche de l'université McGill a poussé des investigations sur le traitement à l'aide d'EDTA de sols contaminés « naturellement » par Cd, Mn et Zn (Zeng *et al.*, 2005). Deux sels d'EDTA ont ainsi été testés : $\text{Ca}_2\text{-EDTA}$ et $\text{H}_2\text{Na}_2\text{-EDTA}$. Les deux chélatants présentent des efficacités similaires dans leur potentiel de solubilisation des métaux et assurent des pourcentages d'enlèvement compris entre 93% et 100% pour l'ensemble des contaminants suivis et ce sur trois sols étudiés. Le principal avantage de $\text{Ca}_2\text{-EDTA}$ réside dans la préservation de la matière organique du sol. La décontamination des effluents chargés en EDTA-métaux par précipitation de

l'EDTA permet également, après évaporation et acidification des effluents (précipitation de l'EDTA protonné), de régénérer jusqu'à 91,6% de l'agent de lavage (Di Palma *et al.*, 2005). L'équipe de l'université McGill s'est elle aussi intéressée au recyclage de l'EDTA après traitement de sols contaminés (Zeng *et al.*, 2005). Dans un premier temps, les métaux sont précipités par ajout de Na_2S et ainsi 70,8% à 99,8% des métaux sont récupérés (Zn semble être le métal le plus difficile à précipiter par Na_2S). Un prétraitement à l'aide de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est effectué avant l'ajout de Na_2S , menant ainsi la récupération du Zn à 99,2%.

2.3.3.3 Biosurfactants

Les surfactants anioniques ainsi que les biosurfactants ont montré leur potentiel de solubilisation des métaux, par la création de micelles (Mulligan *et al.*, 1999). Les biosurfactants s'avèrent présenter quelques avantages du fait qu'ils ne soient pas des produits issus d'activités pétrochimiques, mais également qu'ils soient moins toxiques et souvent biodégradables (Banat, 1994).

À Montréal, des études ont été menées pour l'extraction de métaux de sédiments à l'aide de trois biosurfactants (Mulligan *et al.*, 1999). Les études réalisées autour du lavage des métaux par des surfactants ou biosurfactants, montre que les composés capables de solubiliser les métaux sont des composés chargés (comme le bromure de cétyltriméthylammonium (Doong *et al.*, 1998) ou le « *surfactin* » (Mulligan *et al.*, 1999)).

2.3.4 Lavage mixte

Comme il l'a été expliqué en première partie du document, la contamination mixte des sols est une problématique véritable compte tenu des différentes propriétés fondamentales qui éloignent les composés minéraux des composés organiques. Quelques équipes de recherche ont abordé le sujet et développé des procédés physico-chimiques susceptibles de traiter ce type de contamination.

Une étude américaine réalisée en 1995 fait état d'un procédé de lavage de sol efficace sur les pesticides, COV, composés halogénés et quelques métaux d'un loam sableux. Ainsi, par une solution d'acide sulfurique 1N et alcool isopropylique et un temps d'extraction variant de 12 h à 24 h, 90% des contaminants organiques et inorganiques ont été extraits sur une échelle pilote (Semer et Reddy, 1996).

Plus récemment, deux procédés ont été brevetés par un groupe de recherche de l'INRS (Bergeron *et al.*, 2001 ; Bergeron, 2005). Ces deux inventions décrivent une méthode d'extraction des contaminants du sol à l'aide de procédés miniers et de cellules de flottation pour la première et de colonnes de flottation pour la deuxième. Le premier brevet de 2001 présente deux étapes distinctes : une décontamination inorganique suivie d'une décontamination organique sur le sol appauvri en polluants inorganiques. Dans le brevet de 2005, les organiques sont enlevés par lavage à l'aide de surfactants, puis les sols sont séparés en diverses fractions granulométriques pour poursuivre avec l'enlèvement des métaux. Le jig (procédé gravimétrique) traite les sables grossiers, les spirales (procédé gravimétrique) le sable fin à moyen alors que les fines sont traitées par MGS (séparateur multi gravimétrique) ou flottation. Ce procédé s'est avéré efficace pour des degrés de libération des contaminants du sol voisins de 60% pour les C₁₀-C₅₀. Ce procédé d'une efficacité proche de 90% permet d'amener les sols pollués à des concentrations satisfaisant les seuils réglementaires (Bergeron, 2005).

Ce principe présente des atouts certains :

- Possibilité de travailler en mode mixte (extraction des polluants organiques et inorganiques) ou en mode simple (extraction des polluants organiques ou inorganiques) ;
- Réduction du volume traité par décontamination limitée à la fraction la plus contaminée par des organiques ;
- Les organiques et inorganiques sont obtenus concentrés et disponibles pour des applications industrielles ou disposition finale.

Si ce procédé a été développé pour traiter des contaminants organiques et des métaux, il ne cible pas de contaminants organiques de façon particulière (HAP, BPC, hydrocarbures, etc.).

En Italie, l'extraction simultanée de contaminants organiques et inorganiques, a été testée pour des essais en colonne, sous diverses conditions de solubilisation et d'oxydation (Szpyrkowicz *et al.*, 2007). Cependant, si l'étude considère plusieurs métaux (Hg, Ni, Co, Zn, Pb, Cu, Cr et As), elle ne distingue pas les contaminants organiques les uns des autres, et présente des résultats en termes de mesure de carbone organique total. La simulation de lixiviation en colonne semble s'expérimenter en vue du développement d'un traitement in situ de lavage des sols, et présente de bons résultats d'enlèvement des contaminants métalliques et organiques, pour des traitements à l'aide de chlore actif (Cl_2 , HClO , ClO^-) à pH4.

Seule une étude de 2004 s'est axée sur le milieu réactionnel du lavage des pollutions mixtes de type HAP et métaux, au sein de la cellule de lavage (Khodadoust *et al.*, 2005). L'étude porte sur l'extraction de phénanthrène, de Pb et de Zn d'un sol contaminé aux

seuils suivants et respectivement : 260 mg/kg, 50,6 mg/kg¹, 84,4 mg/kg. Des essais ont été menés en laboratoire pour évaluer les meilleures conditions d'extraction à l'aide de divers additifs : TW80, Igepal Ca 720 (Polyoxyethylene(12) octylphenyl ether), EDTA, DTPA, n-Butylamine, cyclodextrine, acide lactique, acide n-butyrique, acide propionique, acide oxalique, acide citrique, acide phosphorique, acide acétique. De ces essais, aucun agent chimique n'est apparu efficace simultanément sur le phénanthrène et les métaux, menant ainsi la démarche vers une extraction séquentielle des différents contaminants. Les extractants les plus efficaces vis-à-vis des métaux sont les acides (à l'exception de l'acide oxalique) et les chélatants, alors que concernant le phénanthrène, seuls les agents de surface TW80 et Igepal CA720 ont une action efficace. Face à ces observations, des extractions séquentielles en deux étapes (traitement des métaux et traitement des HAP) ont été menées, utilisant des combinaisons d'additifs au sein des deux étapes. De toutes ces extractions séquentielles, le phénanthrène n'est extrait que par la présence de surfactants. Lorsque les tensioactifs interviennent dans la première étape, il est possible d'extraire une plus grande quantité de phénanthrène. Lorsque la deuxième étape comprend un lavage acide ou par un agent chélatant, une quantité supplémentaire de phénanthrène est entraînée du fait de la présence résiduelle de surfactants de la première étape. Par cette étude, il a été possible d'extraire du phénanthrène (90%), du Pb (100%), du Zn (100%) par deux extractions présentant les deux séquences suivantes : EDTA 0,2M, suivi de TW80 à 5% et TW80 à 5%, suivi d'acide citrique 1M (Khodadoust *et al.*, 2005). Toutefois, si une telle étude renseigne sur les affinités des contaminants vis-à-vis de divers extractants, elle ne saurait en aucun cas mener au développement d'un procédé de traitement. En effet, les quantités suggérées restent conséquentes et un procédé séquentiel, tel que décrit, générerait des investissements économiquement non-viables. Une dernière étude propose une filière de traitement pour des sols contaminés de manière mixte par des contaminants de type

Pb et diesel et assure le recyclage de ses additifs de lavages (EDTA et SDS) (Zhang *et al.*, 2007).

2.4. Traitement électrochimique d'effluents aqueux

Précipitation/coprécipitation, adsorption, biosorption, cimentation, séparation par membranes, extraction par solvant, échange d'ion, électrocoagulation et électrodéposition sont autant de méthodes référenciées disponibles pour le traitement d'effluents métalliques (Blais *et al.*, 1999). L'oxydation par ozonation et rayonnement UV a été efficacement testée en Slovénie sur des effluents chargés en complexes de Pb-EDTA (Finzgar et Lestan, 2005). Un article mène une étude comparative entre précipitation et électrocoagulation d'effluents métalliques issus de lixiviation acide de sols contaminés, et confirme le potentiel d'efficacité de chacune pour des effluents chargés en plomb à hauteur de 30 à 2000 mg/L (Meunier *et al.*, 2006).

De l'ensemble des techniques énoncées ci-dessus, la précipitation chimique reste la plus simple à mettre en place et la plus rentable en terme de coûts associés. Toutefois, la précipitation chimique engendre la manipulation de quantités de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ considérables, et génère, de ce fait, des quantités de boues produites importantes et volumineuses (Couillard et Mercier, 1992). Cette quantité de boue est diminuée dans le cas de traitement par précipitation électrochimique. L'addition de sels (type EDTA, NaCl ou autre) permet d'augmenter la conductivité du milieu, donc de diminuer les tensions appliquées aux bornes de la cellule et ainsi de limiter les coûts liés à la demande énergétique du système.

Quelques exemples de traitement par précipitation ont été présentés précédemment, consécutivement au traitement des métaux par ajout de complexant. Face aux coûts

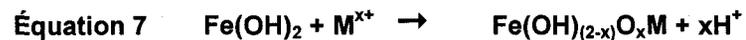
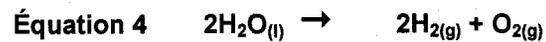
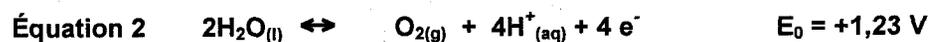
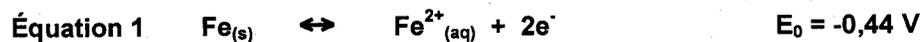
généralement inférieurs associés au traitement électrochimique comparativement à la précipitation chimique, il est proposé d'opter et d'approfondir ces techniques. Parmi les techniques électrochimiques de traitement des eaux usées, se distinguent l'électrocoagulation et l'électrodéposition.

2.4.1 Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une méthode de coagulation/floculation forcée sous l'action d'un champ électrique appliqué à des électrodes solubles plongées en solution. Les électrodes utilisées sont bipolaires et constituées généralement en aluminium ou en acier doux. Elles sont disposées à distance égale les unes des autres au sein de la cellule électrochimique. Par oxydation anodiques les électrodes se dissolvent pour former les ions correspondant en solution (Équation 1) Les première et dernière électrodes sont reliées à un générateur de courant, et constitue de ce fait, l'anode (reliée à la borne positive) et la cathode (reliée à la borne négative) du système électrochimique. Des réactions d'oxydoréduction de l'eau interviennent à ces bornes (Équation 2 et Équation 3). La manipulation des demi-équations redox 2 et 3 mène à l'Équation 4, intervenant à l'anode. La réaction présentée par l'équation 5 intervient à la cathode et résulte de la combinaison des équations 1 et 3.

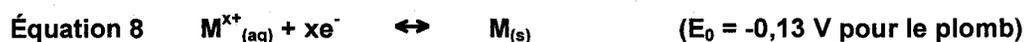
Des ions hydroxydes se forment alors à la cathode et permettent de complexer les ions métalliques en solution (Équation 6), ainsi que les cations ferreux (et ferriques) ou aluminiques issus de la solubilisation des électrodes solubles intercalées entre les 2 bornes de la cellule. Ces complexes d'hydroxydes métalliques ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$) forment des floccs capables de précipiter les métaux en solution, par réaction de substitution des cations ou par simple affinité de charge du polluant métallique vers le flocc (Équation 7). Les dégagements gazeux assurent la flottation des matières en

suspension et colloïdes non coagulables en surface de la cellule et permettent une bonne clarification de la solution.



2.4.2 Électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode de réduction forcée des ions métalliques, sous l'action d'un champ électrique appliqué à des électrodes insolubles plongées en solution. Les électrodes utilisées sont constituées en matériel inoxydable pour les anodes et généralement en acier doux pour les cathodes. Les électrodes sont toutes reliées au générateur de courant et intercalées dans un enchaînement anode/cathode/anode/cathode et ainsi de suite. Attirés par la charge électronique en surface de la cathode, les ions métalliques s'y trouvent réduits selon l'Équation 8, et forment un dépôt sur l'électrode. Diverses réactions d'oxydation peuvent intervenir à l'anode selon les éléments en présence, compétitivement à des réactions d'oxydation de l'eau, selon l'Équation 2. L'électrodéposition peut être opérée en continue ou par séquences de traitement, et produire tant du métal sous sa forme première, que des poudres ou résidus métalliques concentrés, pour réutilisation ou revente à l'industrie chimique. Si une multitude de cellules et d'électrodes associées existent sous diverses formes (rectangulaires, carrées, circulaires, cylindriques), les modèles les plus conventionnels utilisent des systèmes rectangulaires.



De nombreux brevets de traitement électrochimique d'effluents contaminés existent, validant l'intérêt de ce type de méthodes (Ford et Cawfield, 1994 ; Getsy et Niksa, 1995 ; Barr *et al.*, 1996 ; Thompson *et al.*, 1999). Une revue récente fait état des diverses technologies électrochimiques appliquées à des fins environnementales et de la possible revalorisation des résidus d'électrodéposition (Drogui *et al.*, 2007).

2.5. Objectifs et originalité de la recherche

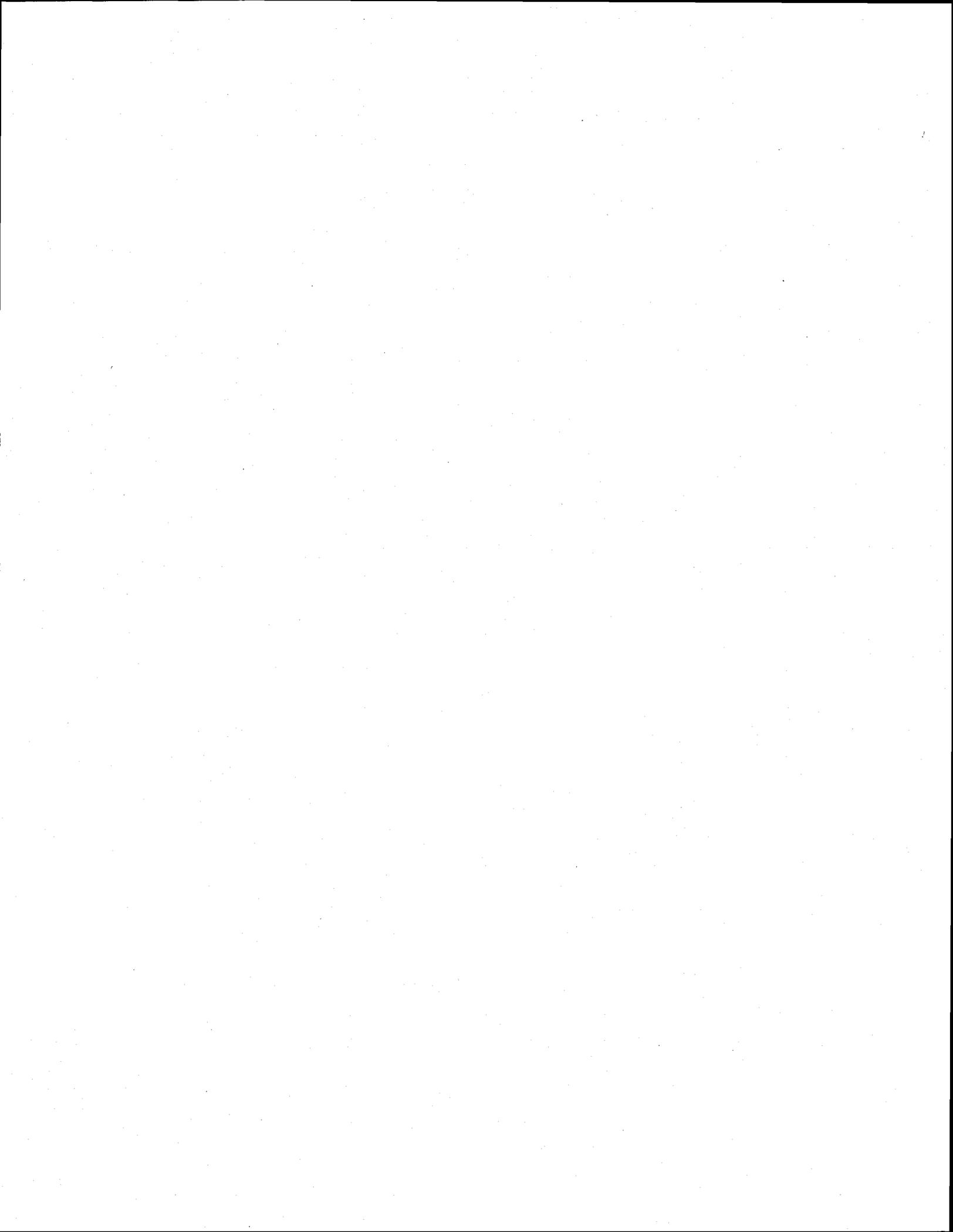
L'objectif ultime du projet présenté concerne le développement d'une technique de décontamination des sols, simultanée au sein d'un même réacteur, qui soit simple, fiable, économiquement applicable, et propre. En effet, aucun procédé connu ne permet d'enlever dans un même réacteur et de façon simultanée, les HAP et les métaux contenus dans un sol contaminé. Dans cet objectif, la validation du procédé à développer s'appuiera sur les seuils de contamination acceptables définis par la réglementation du Québec. En effet, cette province possède une législation avancée et rigoureuse vis-à-vis de la réhabilitation des sols et semble, à cette fin, être un référentiel adapté à la problématique ciblée. Autour de cet objectif de développement d'un procédé, deux points d'intérêt majeur se distinguent.

Le premier point vise à étudier l'action et le comportement de surfactants amphotères, dans cette application de traitement des sols contaminés par lavage. Le traitement chimique de matrices contaminées par des composés organiques, utilise généralement des surfactants non ioniques, parfois des surfactants anioniques, et encourage les mélanges non ionique/anionique, alors que les surfactants cationiques et amphotères restent quasi-inconsidérés. Les amphotères présentent un potentiel de charge capable de s'adapter, par le comportement structural du groupement polaire, au milieu où ils sont introduits, ce qui les rend généralement stables sur une large gamme de pH, contrairement aux anioniques et cationiques qui précipitent facilement selon les pH de manipulation. De plus, les groupements amphotères, de types amine, étant capables de complexer les métaux, une bonne aptitude de ces composés à solubiliser tant les contaminants organiques qu'inorganiques reste envisageable. Ainsi, deux surfactants de type sultaine (CAS) et betaine (BW) sont testés dans leur potentiel de solubilisation des HAP et des métaux (Pb).

Le deuxième point de la recherche, concerne le traitement des effluents générés. Suite au premier objectif de « *propreté* » énoncé, le procédé développé se doit de limiter la production de déchet ultime, et d'offrir un mode de gestion et de traitement des eaux de procédé contaminées générées. De plus, si le procédé envisage l'utilisation d'agents chimiques dans son traitement, il est important de procéder à un recyclage de ces derniers, dans ce même objectif de limitation des déchets ultimes générés et des coûts d'opération.

Quatre aspects principaux apparaissent précisément autour de ce projet de doctorat, quant à la mise au point d'un procédé de traitement simultané de sols contaminés par des HAP et du plomb :

1. Introduction et étude de surfactants amphotères à la décontamination des sols
2. Mise en place d'un milieu optimal pour des lavages mixte simultané et dans un même réacteur (organique/inorganique)
3. Respect des seuils de qualité de sols (critère C) en fin de procédé
4. Développement d'un procédé économiquement applicable et environnemental



3. MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

3.1. Partie expérimentale

Toutes les concentrations massiques, présentées en pourcentage (%) massique ou en mg/kg, sont exprimées en base sèche. Les abréviations LD et LR sont utilisées respectivement pour désigner les termes *limite de détection* relatif aux analyses et *limite réglementaire* relatif aux critère C de qualité des sols, tel que défini au sein du règlement sur la qualité des sols (Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec, 1999).

3.1.1 Échantillonnage

Le sol est reçu en laboratoire dans des chaudières, au sein desquelles les contaminants organiques de type HAP sont distribués de façon très hétérogène. Afin de diminuer les incertitudes relatives à l'échantillonnage, les expériences ont été menées par lot. Les caractéristiques des contaminants présentées au Tableau 3.2 résultent des moyennes calculées pour chaque groupe d'expériences.

Pour chaque groupe d'expérience, une quantité, préalablement estimée selon les plans d'expériences mis en place, est tamisée à 2 mm. La fraction supérieure à 2 mm est écartée et seule la fraction inférieure à 2 mm est considérée dans les essais de lavage en erlenmeyer et en flottation, ci-après décrits. La fraction inférieure à 2 mm est alors manipulée à l'aide d'un rifleur, pour échantillonner les quantités de sols nécessaires à chaque expérience. Trois caractérisations du sol initial sont effectuées par groupe d'expérience mené.

3.1.2 Caractérisation des sols

Tout au long de cette étude, cinq sols (nommés : PALSAN, SNW, NCY, TR23 et TR29) présentant, tous à l'exception de TR29, une contamination mixte de type HAP et Pb, ont été utilisés pour développer et optimiser un procédé de décontamination simultané efficace. Chacun de ces sols étant de provenance confidentielle, aucune donnée concernant l'historique de contamination de ces sites étudiés ne sera fournie. L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques des sols est présenté au Tableau 3.1, alors que les seuils de contamination de chaque sol et les seuils réglementaires sont présentés au Tableau 3.2. Ces mêmes seuils sont reportés en proportion (%) au sein de différentes fractions granulométriques au Tableau 3.3, pour les tamis suivants : 2,1, 0,5, 0,25, 0,125 et 0,053 mm. Toutes les concentrations données aux Tableaux 3.1 et 3.2 ne concernent que la fraction granulométrique inférieure à 2 mm, seule destinée à être introduite dans le procédé de lavage en aval.

Seuls PALSAN et SNW semblent présenter des distributions granulométriques similaires autour de 16% > 2 mm, respectivement 55-58% compris entre 2 et 0,25 mm et 26-28% < 0,25 mm. Ces deux sols s'assimileraient à des sables grossiers. NCY, TR23 et TR29 présentent des distributions beaucoup plus grossières de type gravier, avec des taux de fractions > 2 mm atteignant respectivement 27%, 24 et 43%. Au regard des plus fines granulométries (< 0,25 mm), aucun sol ne paraît argileux ou limoneux, puisque les teneurs de ces fractions ne dépassent pas 13%, 6% et 20% respectivement pour TR23, TR29 et NCY.

Si PALSAN, SNW et NCY présentent des pH compris entre 6,7 et 7, les pH de TR23 et TR29 sont supérieurs à 8 (8,2 et 8,4 respectivement). Les teneurs en azote et soufre sont similaires pour les cinq sols, à l'exception de NCY qui présente une forte teneur en

soufre (45,9 g/kg). Les teneurs en carbone total vont croissantes respectivement pour les sols SNW < PALSAN < NCY < TR29 < TR23, atteignant 101 g/kg pour ce dernier. Chaque sol présente véritablement des caractéristiques différentes, tant en termes de composition physique que chimique, rendant impossible la classification des sols étudiés par caractéristiques communes.

Comme présenté au Tableau 3.2, tous les sols utilisés sont contaminés en HAP, mais seuls PALSAN, SNW, TR23, et NCY présentent une contamination mixte. TR29 envisage les plus fortes teneurs en HAP avec 3 470 mg/kg de HAP totaux, mais aucune contamination métallique. Si PALSAN, SNW et TR23 présentent une contamination mixte de type HAP/Pb avec des teneurs en Pb maximales de 3 000 mg/kg pour SNW, NCY dévoile une contamination de type HAP/Zn-Cr. Le Tableau 3.3 fait état des teneurs en HAP au sein des différentes fractions granulométriques considérées pour chacun des sols étudiés. Ainsi, il apparaît que seul PALSAN présente une fraction grossière supérieure à 2 mm considérablement contaminée en HAP (78% des HAP totaux). Pour les autres sols, la proportion de HAP n'excède pas 20% au sein de cette fraction grossière, l'essentiel de cette contamination étant concentrée dans les fractions inférieures. L'essentiel des HAP au sein des fractions plus fines se concentre entre 2 mm et 0,125 mm, avec de très fortes concentrations entre 1 et 2 mm.

Tableau 3.1 Caractéristiques physico-chimique des sols étudiés

Paramètres	Unités	PALSN	SNW	TR23	TR29	NCY
Solide (%)	% (p/p)	88,3	89,0	92,1	96,8	89,3
Densité	g/cm ³	2,8	3,2	2,7	2,7	3,0
Granulométrie	% > 2 mm	15,8	16,4	43,3	24,1	27,0
	2 < % > 1 mm	15,1	9,4	26,0	5,6	22,1
	1 < % > 0,5 mm	21,2	17,9	9,7	45,5	17,1
	0,5 < % > 0,25 mm	21,7	28,2	8,3	18,5	13,7
	0,25 < % > 0,125 mm	14,1	18,1	5,3	4,9	9,9
	0,125 < % > 0,053 mm	6,3	6,7	4,2	0,9	6,5
	% < 0,053 mm	5,8	3,2	3,2	0,5	3,8
pH	-	6,81	6,73	8,18	8,40	6,95
Carbone total (C)	g/kg	52,3 ± 0,9	38,0 ± 1,0	101 ± 2	86,2 ± 0,2	67,8 ± 1,1
Azote total (N)	g/kg	2,2 ± 0,1	1,6 ± 0,2	3,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1	3,3 ± 0,3
Soufre (S)	g/kg	2,2 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,9 ± 0,5	45,9 ± 0,1
Phosphore (P)	g/kg	1,4 ± 0,1	0,5	-	-	2,6 ± 0,1
Calcium (Ca)	g/kg	38,6 ± 0,8	19,4	132 ± 5	37,1 ± 5,7	118 ± 5
Sodium (Na)	g/kg	15,0 ± 0,4	20,5	0,6 ± 0,1	0,3 ± 0,1	3,7 ± 0,3
Potassium (K)	g/kg	15,8 ± 0,5	17,2	1 690	691	8,4 ± 0,8

Tableau 3.2 Teneurs (mg/kg) en contaminants dans les sols étudiés

Contaminants	PALSN	SNW	NCY	TR23	TR29	LR
NPN	2,94 ± 0,79	3,70 ± 0,95	21,1 ± 1,6	9,00 ± 1,99	33,5 ± 8,4	50
ACN	5,20 ± 1,12	5,52 ± 0,95	36,1 ± 1,4	18,0 ± 3,1	43,3 ± 5,4	100
FLU	6,86 ± 1,59	7,47 ± 1,26	-	19,0 ± 4,1	80,2 ± 10,4	100
PHE	53,1 ± 13,4	72,8 ± 9,0	50,2 ± 5,6	195 ± 13	647 ± 136	50
ANT	15,3 ± 4,2	18,7 ± 2,6	76,5 ± 4,6	37,0 ± 8,3	148 ± 22	100
FLR	90,9 ± 14,4	108 ± 8	41,8 ± 6,0	244 ± 22	662 ± 137	100
PYR	74,5 ± 14,0	84,9 ± 7,1	165 ± 19	185 ± 15	497 ± 103	100
BAN	52,1 ± 9,3	50,2 ± 5,7	123 ± 14	96,0 ± 5,8	277 ± 39	10
CRY	54,0 ± 16,2	48,9 ± 5,9	89,3 ± 13,9	107 ± 8	280 ± 49	10
BJK	71,4 ± 15,3	77,6 ± 12,2	100 ± 11	168 ± 11	392 ± 64	30 (B+J+K)
BAP	44,6 ± 8,0	46,4 ± 5,7	187 ± 24	73,0 ± 16,9	216 ± 43	10
INP	39,7 ± 11,6	36,1 ± 7,3	89,8 ± 18,9	68,0 ± 6,9	158 ± 39	10
DBA	11,9 ± 2,3	11,2 ± 1,9	28,1 ± 2,6	14,0 ± 1,1	39,0 ± 8,4	10
BPR	27,6 ± 10,6	28,4 ± 7,1	74,8 ± 13,5	47,0 ± 9,0	126 ± 27	10
Σ HAP	558 ± 131	637 ± 68	1 047 ± 14	1 240 ± 88	3 470 ± 580	-
Pb	1 348 ± 34	2 990 ± 250	580 ± 14	1 520 ± 99	521 ± 110	1 000
Zn	1 206 ± 54	282 ± 15	2 360 ± 10	154 ± 10	94 ± 5	1 500
Cr	319 ± 55	312 ± 75	1 801 ± 231	30 ± 2	14 ± 1	800

Tableau 3.3 Concentrations et proportions en HAP totaux (mg/kg) selon les fractions granulométriques des sols étudiés

Fraction granulométrique	PALSIN		SNW		NCY		TR23		TR29	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
% > 2 mm	4879	78%	421	11%	587	17%	385	18%	1055	18%
2 < % > 1 mm	547	8%	2422	35%	889	22%	1677	46%	1734	7%
1 < % > 0,5 mm	285	6%	634	17%	903	17%	1273	13%	784	25%
0,5 < % > 0,25 mm	186	4%	565	25%	1117	17%	1006	9%	1947	25%
0,25 < % > 0,125 mm	145	2%	289	8%	1265	14%	950	5%	6735	23%
0,125 < % > 0,053 mm	125	1%	300	3%	1270	9%	1067	5%	2053	1%
% < 0,053 mm	82	0%	226	1%	1097	5%	1060	4%	1728	1%
Total	988	100%	649	100%	912	100%	939	100%	1 425	100%

3.1.3 Lavage de sol en erlenmeyer

Tous les essais préliminaires de lavage réalisés en erlenmeyer ont été effectués sur PALSIN et visent à définir des conditions chimiques optimales pour l'enlèvement des HAP et du Pb dans un premier temps. Trente expériences au total ont été réalisées, chacune menée en triplicata.

3.1.3.1 Principe

Des échantillons de sol (20 g) sont lavés par des solutions détergentes (200 mL) pour une densité de pulpe de 10% (p/p sec), sous diverses conditions opératoires. L'échantillon de sol est placé en erlenmeyer et la solution de lavage est alors ajoutée. L'ensemble est alors placé sous agitation mécanique à 175 tours/min durant 1 h. Après séparation de la solution de lavage contaminée et du sol « propre » par filtration (Whatman 934-AH, 1,5 µm de porosité), des analyses des métaux et des HAP sont alors poursuivies sur le sol décontaminé. Toutes les expériences sont menées en triplicata.

3.1.3.2 Paramètres de lavage étudiés

3.1.3.2.1 Nature et concentration du surfactant

Comme il l'a été vu précédemment au sein de la revue de littérature, le lavage des HAP à l'aide de surfactants est un procédé grandement étudié. Sur l'ensemble des surfactants évalués dans cette application, les non ioniques, et plus particulièrement TW80, apparaissent comme ceux présentant le plus fort potentiel de lavage des HAP. À l'inverse, des surfactants très appréciés de l'industrie des cosmétiques, les surfactants

amphotères, n'ont jusqu'à présent, jamais été évalués en terme de solubilisation des HAP. Ainsi, il est envisagé d'évaluer le pouvoir de solubilisation de quelques surfactants : deux non ioniques (BJ35 et TW80 obtenus chez Aldrich) et deux amphotères (CAS et BW obtenus chez Chemron) pour une gamme de concentration variant de 0,25% à 2,5% (p/p sec). Le Tableau 3.4 présente quelques caractéristiques de ces surfactants.

Tableau 3.4 Présentation des surfactants testés

Classe Abréviation	Non ionique		Amphotères	
	BJ35	TW80	CAS	BW
Nom	Polyéthylène glycol dodécyl éther	Polyoxyéthylènesorbitan monooléate	Cocamidopropyl Hydroxysultaine	Cocamidopropylbetaine
P.M g/mol	1 200	1 310	452	387
Densité g/mL	1,05	1,0	1,11	1,04
HLB	16,9	15	-	-
CMC M	$9,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	5×10^{-5}	$1,8 \times 10^{-5}$
Formula	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ (n = 23)	$\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{27}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{-N(OH)-}(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{SO}_3^-$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{-N(OH)-}(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$
Référence	(Aldrich, 2008)	(Aldrich, 2008)	(Lucy et Tsang, 2000)	(Stasiuk et Schramm, 1996)

3.1.3.2.2 pH

Si l'utilisation d'un surfactant est envisagée pour solubiliser les HAP, il reste à induire une solubilisation des métaux au sein du procédé mixte à développer. L'acidité du milieu réactionnel est connue pour engendrer cette solubilisation. Pour cette raison, des essais de lavage à l'aide de surfactants menés en triplicata ont été entamés à pH 2 et pH 3 sur le même protocole que présenté à la section précédente. Le pH est fixé à l'aide d'HCl 12 N (EMD™) et est maintenu constant durant l'heure de lavage.

3.1.3.2.3 Sels

Si l'acidité est un facteur permettant de solubiliser les métaux, l'utilisation de sels type chlorure de Na ou EDTA (agent chélatant) est envisagée. L'utilisation de l'EDTA comme solubilisant métallique est parfaitement connue (Abumaizar et Smith, 1999 ; Sun *et al.*, 2001 ; Chaiyaraksa et Sriwiriyanuphap, 2004 ; Lim *et al.*, 2005), et a fait ses preuves dans des procédés de lavage de sol. Les études réalisées utilisent généralement des sels de Na, mais il a été démontré que les sels d'ammonium étaient tout aussi efficaces (Sahuquillo *et al.*, 2003). Un traitement en lavage de sol à l'aide de NaCl et sous des conditions acides a également été développé à l'INRS-ETE (Djedidi *et al.*, 2005).

Ainsi, des essais sont entamés sur des lavages surfactants/EDTA et surfactants/NaCl, selon le même mode opératoire que précédemment et sous les conditions suivantes :

- CAS/EDTA : CAS 0,5% + EDTA 0,025 N
- CAS/NaCl : CAS 0,5% + NaCl 5,5 M + pH3

Les essais proposés utilisent $(\text{NH}_4)_2\text{-EDTA}$, obtenu chez Alfa Aesar, et NaCl obtenu chez EMD™.

3.1.4 Centrifugation

Le procédé de lavage développé utilise la filtration à 1,5 µm de porosité comme technique de séparation solide/liquide. À ce stade, la physique du milieu réactionnel reste parfaitement inconnue et rien n'indique que des HAP sous forme micellaire ne se colmatent pas sur le gâteau formé lors de la filtration. Des essais de séparation doivent donc être considérés à travers d'autres techniques.

Des essais de centrifugation, menés en triplicata, ont été entamés sous diverses forces centrifuges (500, 1 000, 1 500, 2 000 et 3 000 x g), pour des lavages entrepris à l'aide de TW80 à 1% (p/p sec) sur PALSAN, et selon le protocole de lavage décrit précédemment. Le modèle de centrifugeuse utilisé est une Beckmann Coulter AllergraTM 6.

3.1.5 Flottation

Si les expériences présentées au sein des essais préliminaires sont réalisés en triplicata pour SNW et NCY, un grand nombre d'expériences, menées en optimisation de procédé, a été mené en simple sur SNW, afin de balayer un maximum de paramètres opératoires. Chacune des expériences ayant mené à la considération d'un paramètre comme significatif dans l'efficacité du procédé, a alors été poursuivie en triplicata sur TR23 et/ou TR29.

Les essais de lavage sont réalisés en laboratoire sur 100 g de sol, dans une cellule de flottation (Denver lab-1), d'un volume de 1 L, sous des séquences d'agitation de 15 min à 1 800 tr/min, et de flottation de 5 min à un débit d'injection d'air de 3L/min (Zhang *et al.*, 2001). Le pH est fixé à l'aide d'acide sulfurique 36 N (EMDTM) et est maintenu tout au long des lavages où l'ajustement de pH est nécessaire. En fin de traitement, sol

et solution de lavage sont séparés par filtration à 1,5 μm de porosité. Divers paramètres ont été suivis et testés : concentration de CAS, concentration de NaCl, densité de pulpe, température, nombre de séquences de flottation.

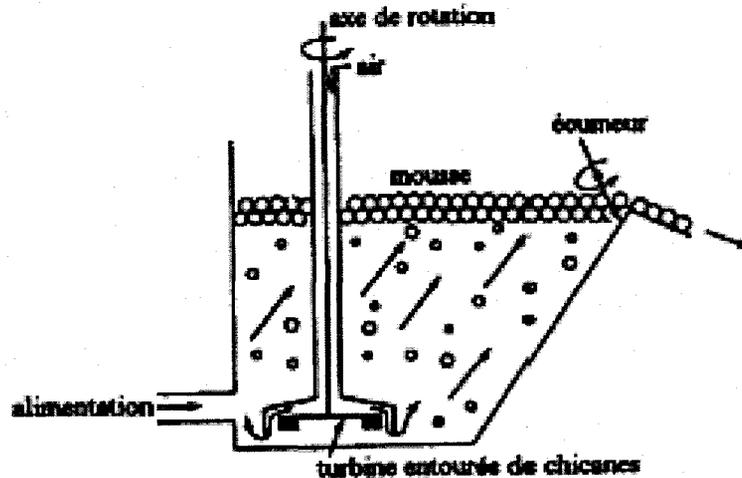


Figure 3.1 Schéma d'une cellule de flottation - tiré de (Gosselin *et al.*, 1999).

Il résulte de ce procédé l'obtention de deux phases solides et deux phases liquides :

- FS : rejet ou sol décontaminé ;
- FM : mousses ou concentrés de flottation ;
- FL/R : Eaux de lavage et eaux de rinçage du rejet combinées ;
- FMLR : Eaux de lavage et eaux de rinçage des mousses.

Des analyses des métaux et des HAP sont alors poursuivies sur les fractions solides. Les eaux de lavage sont analysées pour les métaux. Quelques échantillons d'eaux ont également été analysés pour les HAP.

3.1.6 Décantation

Les étapes de décantation, introduites lors des essais de suivi en boucle du procédé, ont été réalisées dans des cylindres gradués à l'aide de Percol E-10 (obtenu chez CIBA) à 1 g/L pour une concentration finale de 0,1 g/L et de FeCl_3 (obtenu chez Eaglebrook Environnement inc.). L'addition de FeCl_3 facilite la décantation en initiant la formation de floccs métalliques plus facilement décantables. Les temps de décantation varient avec le type de matériel à décanter généralement compris entre 5 et 1 minutes, les décantations les plus lentes concernant celles des mousses de flottation.

3.1.7 Traitement électrochimique des effluents

3.1.7.1 Électrodéposition

Les effluents de flottation étant chargés en NaCl, métaux, CAS et particules de sol, une multitude de réactions chimiques et électrochimiques, présentées au Tableau 3.5, peuvent prendre place au sein du système électrochimique. Les métaux sont essentiellement réduits à la cathode, alors que des dégagements gazeux de chlore interviennent à l'anode par oxydation des ions chlorures en solution. Des réactions d'oxydation et de réduction de l'eau et de l'oxygène surviennent également, assurant l'apparition d'ions OH^- dans le milieu et donc une augmentation de pH.

Tableau 3.5 Réactions chimiques et électrochimiques au sein de la cellule

Réactions	Équations
Réduction des métaux	$M^{x+}_{(aq)} + xe^{-} \rightleftharpoons M_{(s)}$
Réduction H ₂ O	$2H_2O_{(l)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2OH^{-}$
Réduction O ₂	$2H_2O_{(l)} + O_{2(g)} + 4e^{-} \rightleftharpoons 4OH^{-}$
Oxydation H ₂ O	$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons O_{2(g)} + 4H^{+}_{(aq)} + 4e^{-}$
Oxydation Cl ⁻	$2Cl_{(aq)} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 2e^{-}$
Réduction matière organique	$HCOOH_{(aq)} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons CH_3OH_{(aq)}$ $HCOOH_{(aq)} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons HCHO_{(aq)} + H_2O_{(l)}$
Complexation métaux	$MCl_y^{(x-y)-} + yOH^{-} \rightleftharpoons MOH_y^{(x-y)-} + yCl_{(aq)}$

Bien qu'aucune mesure de matière sèche ou de matière organique dissoute au sein des effluents n'ait été entreprise, il n'est pas démesuré, considérant de surcroît la présence de CAS, de supposer que des traces de ce matériel subsistent en solution. Ainsi des réactions de réduction de matière organique peuvent concourir.

La cellule électrochimique utilisée est constituée en PVA (polyacétate de vinyle) dans des dimensions pouvant recevoir un jeu de dix électrodes chacune espacées de 1 cm, et un volume total de 1,6L. Chaque électrode présente une surface spécifique de 220 cm². Le système utilise des anodes insolubles type Ti/Pt et des cathodes en fer intercalées dans la cellule, et alimentées par un générateur de courant continu (Xantrex XFR40-70). Une agitation est maintenue au sein du système à l'aide d'un barreau aimanté. Des échantillons de 25 mL sont prélevés dans le temps et filtrés sur Whatman 934AH. Le potentiel d'oxydoréduction (POR) et pH sont alors mesurés avant que les eaux ne soient conditionnées à 5% HNO₃ pour analyse du Pb et de Na. Des analyses des chlorures ont également été effectuées sur quelques échantillons en entrée et sortie de traitement électrochimique. Toutes les opérations sont menées comme décrites dans Djedidi *et al.*, (2005).

Divers paramètres ont été testés quant à l'efficacité d'électrodéposition, comme l'intensité appliquée ($I = 1, 2$ et 3 A), le temps d'électrodéposition ($t = 0, 10, 20, 40, 60$ et 90 min), ainsi que la concentration ajoutée en NaCl ($[NaCl] = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ et 1 M).

3.1.7.2 Précipitation

Des essais ont été entamés à l'aide de NaOH $0,1$ M, afin de précipiter les ions métalliques en solution sous forme d'hydroxydes métalliques, selon l'Équation 6. Les effluents en entrée de précipitation, notés Ppi, et Ppf en fin de traitement (à pH 7), sont échantillonnés et un apport de 5% HNO_3 est effectué avant d'être analysés par AAS. NaOH est obtenu chez EMD^{T.M}.



3.2. Méthodes analytiques

3.2.1 Analyse des HAP

L'analyse des HAP est réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à une technique de séparation par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS - Perkin Elmer, modèle Clarus 500), après une extraction de type Soxhlet pour les échantillons solides et une extraction sur phase solide (SPE) pour les échantillons liquides. Les méthodes analytiques sont identiques à celles présentées dans Zheng *et al.* (2001).

3.2.1.1 Extraction Soxhlet

Selon le mode opératoire développé par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) (Ministère du Développement durable de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2001b) l'échantillon de sol (~ 5-10 g), séché avec une quantité identique de MgSO_4 (EMD™), est placé au sein de la cartouche d'extraction adapté au système d'extraction en place au laboratoire. Par reflux, maintenu à 60°C durant 24 h, les HAP sont solubilisés au sein d'un volume total d'environ 350 mL de dichlorométhane (EMD™). Les extraits, ainsi recueillis, sont filtrés sur MgSO_4 afin d'éliminer toute trace d'humidité, puis concentrés ou non à l'aide d'un évaporateur rotatif, selon les teneurs en HAP des extraits. L'échantillon obtenu est stocké à 4°C à l'abri de la lumière avant d'être analysé par GC-MS.

Pour chaque groupe d'expériences entrepris, un contrôle est effectué en extrayant les HAP d'un sol de référence (BCR no. 524 obtenu de *Institute for Reference Materials and Measurements*). Un étalon de recouvrement (Anthracène D-10 obtenus chez Supelco) est également introduit afin d'évaluer le rendement de chaque extraction. Ainsi, sur l'ensemble des analyses effectuées dans la totalité du projet, le taux moyen de recouvrement des extractions Soxhlet atteint 89±5%.

3.2.1.2 Extraction sur phase solide

L'analyse des HAP dans les eaux de procédé a été entamée selon le protocole développé par le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ) (Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006). Le système d'extraction utilise des cartouches enviroclean – ECUNIPAH/DRO (obtenues chez United Chemical Technologies inc.), pour des volumes

aqueux dosés d'un litre. Les cartouches sont conditionnées dans un premier temps à l'aide de méthanol, acétone puis dichlorométhane, avant de procéder à l'extraction des HAP de l'effluent aqueux. Un volume d'un litre d'effluent, dopé par un HAP de recouvrement (ANT-D10), est filtré sur la cartouche d'extraction. Les HAP sont alors extraits de la cartouche par un volume de 100 mL de dichlorométhane, filtrés sur MgSO₄.

3.2.1.3 Analyses GC-MS

L'analyse des HAP est réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse, couplé à une technique de séparation par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS - Perkin Elmer, modèle Clarus 500), selon le protocole développé par le CEAEQ (Ministère du Développement durable de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2001a). La température initiale du four maintenue à 80 degrés, subit un premier palier de chauffe de 15°C/min jusqu'à 220°C, avant qu'une diminution de la vitesse de chauffe ne soit opérée à 5°C/min pour atteindre 320°C, pour une durée totale d'analyse de 36 minutes par échantillons (Zheng *et al.*, 2007).

La méthode analytique développée dans ce projet permet de suivre quelques 21 composés, dont un étalon de recouvrement permettant d'évaluer l'efficacité de l'extraction préalable. Le Tableau 3.6 présente l'ensemble des composés suivis et contrôlés au sein de la méthode d'extraction et d'analyse développée, ainsi que limites de détections associées à chacun. M2NPN, DMBAN et 3MCN ne sont pas suffisamment abondants aux volumes de concentration des extraits pour être détecté à l'analyse, c'est pourquoi aucun résultat concernant ces composés ne sera suivi. Aucune distinction n'est faite concernant les b,j,k benzofluoranthene, et tous les résultats associés sont

présentés comme la somme de Benzo[b+j+k]fluoranthène (Figure 3.2). Les analyses sont contrôlées à l'aide d'une solution certifiée (Mix64 obtenu chez Supelco). La reproductibilité des contrôles au fil des analyses tout au long du projet est estimée à NPN 2%, ACyN 3%, ACN 4%, FLU 3%, PHE 2%, ANT 2%, FLR 9%, PYR 10%, BAN 15%, CRY 11%, BJK 11%, BAP 12%, BPR 14%, INP 16%, DBA 17% (Figure 3.3).

Tableau 3.6 Composés suivis par la méthode développée d'analyse des HAP

HAP	Abréviations	Nature	Sol de référence	Contrôle analyses	LD (mg/L)
Naphtalène	NPN	HAP	-	+	0,02
Méthyl-2-naphtalène	M2NPN	HAP	-	+	0,04
Acénaphtylène	ACyN	HAP	-	+	0,02
Acénaphène	ACN	HAP	-	+	0,01
Fluorène	FLU	HAP	-	+	0,02
Phénanthrène	PHE	HAP	-	+	0,03
Anthracène D-10	PHE-D10	Étalon	-	-	0,02
Anthracène	ANT	HAP	-	+	0,02
Fluoranthène	FLR	HAP	-	+	0,04
Pyrène	PYR	HAP	+	+	0,03
Benzo[a]Anthracène	BAN	HAP	+	+	0,04
Chrysène	CRY	HAP	-	+	0,03
Benzo[b]Fluoranthène	B	HAP	+	+	0,07
Benzo[j]Fluoranthène	J	HAP	-	-	
Benzo[k]Fluoranthène	K	HAP	+	+	
Benzo[a]pyrène	BAP	HAP	+	+	0,04
Indéno[1,2,3,c-d]pyrène	INP	HAP	+	+	0,04
Dibenzo[a,h]anthracène	DBA	HAP	-	+	0,05
Benzo[ghi]pénilène	BPR	HAP	-	+	0,02

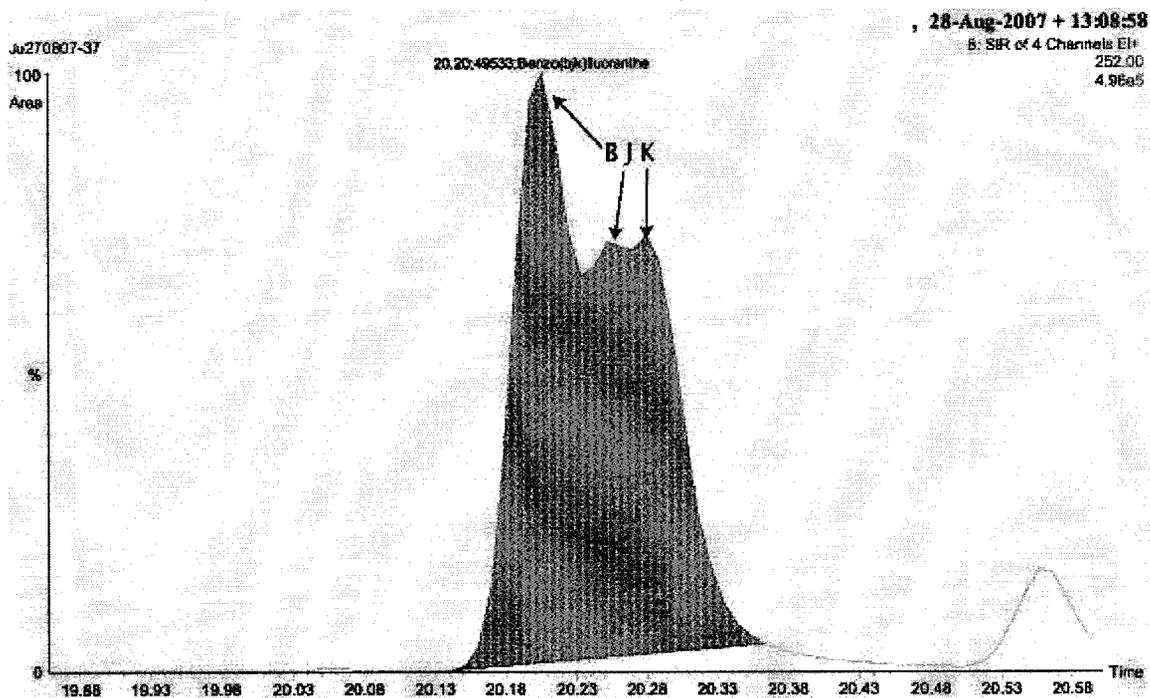


Figure 3.2 Chromatogramme du standard 5 mg/L – Identification du BJK

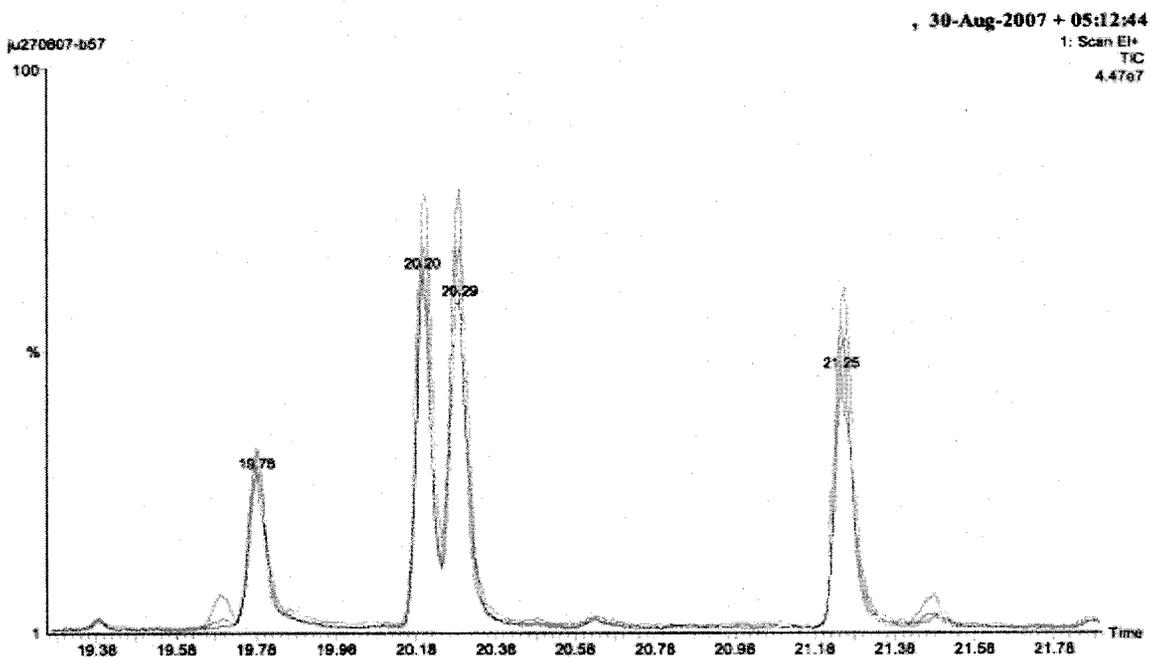


Figure 3.3 Superposition des chromatogrammes de solutions certifiées et appréciation qualitative de l'intervalle de confiance des analyses

3.2.2 Analyse des métaux

L'analyse des métaux dans les fractions solides nécessite une étape de digestion des échantillons, préalablement broyés à 80 µm (méthode 3030 I) (Apha, 1999). Le lixiviat est alors analysé par ICP-AES. Pour chaque série d'essais entrepris, un contrôle de digestion est effectué sur un sédiment marin de référence (PACS2 obtenu du Conseil National de Recherches du Canada).

Les eaux de procédé sont échantillonnées dans 5% d'HNO₃ (EMD™), afin de limiter l'effet de précipitation des métaux dans le temps, et sont analysées par ICP-AES ou AAS, dépendamment du type d'effluents. En effet, pour les essais utilisant des solutions saturées de NaCl, l'analyse du Pb ne peut être effectuée par ICP-AES, la charge massique étant trop importante et endommageant la torche. Aussi, ces mesures sont effectuées par AAS.

3.2.2.1 Analyses ICP-AES

Les analyses par ICP-AES utilisent le modèle « Vista-AX simultaneous ICP-AES » de Varian. La méthode analytique développée dans ce projet permet de suivre 23 éléments : As, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si et Zn. La méthode de dosage considère essentiellement des métaux et semi-métaux, mais aussi quelques non-métaux comme le soufre ou encore le phosphore. Lors des analyses, des contrôles sont également assurés sur l'ensemble des métaux suivis à l'aide de solutions certifiées obtenues chez SCP Science (Laval, QC, Canada) et assurent un intervalle de confiance de 98% pour Ca, Cd, Cr, Cu, Ni, P, Pb et Zn, 99% pour Fe et 95% pour Na.

3.2.2.2 Analyses AAS

La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour doser Pb et Na au sein des fractions liquides de procédé chargées en NaCl, soient FL/R, FMR, EDi, Edf. Une matrice NaCl = 0,3N et HNO₃ = 5% est utilisée pour le dosage de Pb et HNO₃ = 5% pour le dosage de Na. Les solutions de contrôle des analyses sont identiques à celles utilisées en analyses par ICP-AES. L'analyse utilise un Varian spectrAA modèle 220FS, calibré de 2,5 à 20 mg/L pour le plomb et de 50 à 400 mg/L pour Na, avec des débits d'air maintenus à 13,5 L/min et d'acétylène opérés à 2 L/min.

3.2.3 Analyses autres

3.2.3.1 Mesure électrochimiques

Le pH et POR sont mesurés à l'aide d'un pHmètre de type Fisher Acumet modèle 915, muni d'un système de mesure double et simultané à deux électrodes.

3.2.3.2 Dosage des chlorures

Des dosages de chlorures (Cl⁻) ont été réalisés pour évaluer la perte de Cl⁻ en Cl₂ au cours du traitement électrochimique, selon le mode opératoire QuikChem Method 10-117-07-1-A (Quick chem FIA+, 8000series). La méthode utilisée est une analyse colorimétrique à l'aide de Fe(SCN)₃, réalisé à l'aide d'une chromatographie ionique. Le complexe de thiocyanate de fer est fortement coloré et absorbe fortement à une longueur d'onde de 480 nm. L'absorption mesurée correspond à une concentration en Fe(SCN)₃, elle même proportionnelle à la concentration en Cl⁻. La gamme de calibration

s'étend de 6 à 300 mg/L en Cl⁻. L'analyse utilise un instrument de type Lachat Instrument 6645.

4. RESULTATS ET DISCUSSION

4.1. Sélection de conditions optimales

4.1.1 Sélection d'un surfactant pour lavage des HAP

Selon le protocole de lavage présenté dans la partie précédente, quatre surfactants ont été testés dans leur potentiel de solubilisation des HAP, à savoir : deux non ioniques bien connus de la littérature (BJ35 et TW80) et deux amphotères (CAS et BW) ; pour une gamme de concentration allant de 0,25% à 2,5% (p/p sec).

4.1.1.1 *Surfactants non ioniques*

Des deux surfactants non ioniques testés, TW80 apparaît comme le seul surfactant efficace en termes de solubilisation des HAP et confirme ainsi les résultats relevés dans la littérature. Le Tableau 4.1 présente les abattements de HAP, calculés par différence entre les concentrations initiales et finales, obtenus après des lavages à diverses concentrations de TW80. Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration de TW80 jusqu'à une certaine valeur améliore la solubilisation des HAP. Cette solubilisation augmente et devient maximale pour l'ensemble des HAP suivis pour un emploi de TW80 entre 0,5 et 1,0%. Cette observation témoigne du comportement interfacial du surfactant dans son milieu réactionnel et confirme l'idée d'une concentration optimale d'utilisation pour une application ciblée (CMC pour un système eau/surfactant ou CMC_{eff} , pour un système sol/eau/surfactant). Comme il l'a été vu dans la revue de littérature, la solubilisation des HAP est maximale aux alentours de la CMC, et celle-ci est fonction du type de surfactant et du milieu réactionnel (type de sol, densité de pulpe, concentration des contaminants etc.). Ainsi, pour le sol étudié, dans les

de pulpe, concentration des contaminants etc.). Ainsi, pour le sol étudié, dans les conditions de lavage testées, la CMC_{eff} semble se situer entre 0,5 et 1,0% (p/p sec). Ce phénomène de CMC_{eff} , comme concentration à laquelle les propriétés solubilisantes du surfactant seraient maximales, apparaît très clairement sur Figure 4.1. Les meilleures concentrations de TW80 testées, soient 0,5 et 1%, assurent des taux d'enlèvement moyen des HAP de 55 et 58% respectivement.

Pour des concentrations en TW80 au delà de 1%, la solubilisation des HAP diminue jusqu'à obtenir des concentrations résiduelles en sortir de traitement, supérieures aux concentrations d'entrée. Ce comportement s'explique, certainement du fait des interactions persistant au sein de la pulpe entre: eau, surfactant, particules solubles, particules hydrophobes, particules minérales, HAP, métaux. Selon les concentrations de chacun, un équilibre se crée pour chacune des interactions possibles au sein du système. Ainsi il semble que si les interactions HAP/surfactant et HAP/particules-hydrophobes/surfactant sont majoritaires pour une concentration inférieure à 1%, cette tendance change pour des concentrations supérieures, soit un changement d'équilibre au sein du système vers des interactions préférentielles de type: particules-hydrophobes/surfactants, matière-minérale/surfactant. Ainsi, les fortes concentrations de TW80 favorisent la solubilisation de matière particulaire non contaminée, tout en concentrant les contaminants à des teneurs supérieures sur la fraction de sol en fin de procédé (traduit par des valeurs d'abattements négatifs au Tableau 4.1.

À ce stade, il est nécessaire de redéfinir certaines notations et appellations utilisées pour la suite des travaux. En effet, comme il l'a été abordé au sein de la revue de littérature, des travaux ont mis en évidence que la CMC des tensioactifs en milieu sol/solution apparaissait à des valeurs CMC_{eff} supérieures à la CMC mesurée en solution pure (Zheng et Obbard, 2002). Aux vues des explications énoncées ci-

dessus, concernant la solubilisation préférentielle de matériel particulaire ou de contaminants, selon la concentration de surfactant, il apparaît inapproprié d'utiliser la notion de CMC_{eff} autour de la concentration maximale de solubilisation des HAP. La CMC est définie comme la concentration à laquelle la première micelle tensioactive se forme dans le milieu. Les premières micelles formées à la CMC_{eff} sont engendrées dans la solubilisation de matériel particulaire en suspension, et ce n'est que par augmentation des concentrations en surfactants que la solubilisation de matériel plus lourd peut être assurée. La solubilisation des HAP ne semble donc pas apparaître à la CMC_{eff} mais à une concentration supérieure. Les concentrations de meilleures solubilisations des HAP seront donc dénommées C_{HAPopt} , pour chaque surfactant testé. La Figure 4.1 montre également que les tendances observées sont valables pour l'ensemble des HAP suivis. Cette observation mène à considérer la contamination en HAP comme la somme de ces derniers, de façon à pouvoir estimer et apprécier en terme d'intervalle de confiance les résultats obtenus, comme présenté à la Figure 4.2.

Tableau 4.1 Rendements (%) d'enlèvement des HAP après 1 h de lavage de sol PALSN à 10% (% p/p) à différentes concentrations de TW80

HAP	Concentration de TW80 (%)				
	0	0,25	0,5	1,0	2,5
NPN	25 ± 16	-9 ± 19	40 ± 7	38 ± 19	-120 ± 108
ACN	-4 ± 20	-6 ± 11	43 ± 21	47 ± 12	-90 ± 33
FLU	-11 ± 16	-8 ± 13	46 ± 23	51 ± 6	-94 ± 55
PHE	-15 ± 24	-17 ± 12	49 ± 29	56 ± 9	-117 ± 68
ANT	-17 ± 25	-78 ± 16	19 ± 27	26 ± 24	-286 ± 41
FLR	-31 ± 16	-11 ± 7	48 ± 25	52 ± 11	54 ± 80
PYR	-22 ± 18	13 ± 5	58 ± 19	61 ± 9	55 ± 78
BAN	-22 ± 20	23 ± 7	62 ± 15	66 ± 8	-53 ± 11
CRY	-20 ± 21	23 ± 7	63 ± 16	66 ± 8	-52 ± 5
BJK	-14 ± 19	26 ± 7	62 ± 14	63 ± 6	-48 ± 8
BAP	-18 ± 20	34 ± 6	67 ± 12	67 ± 7	-39 ± 16
INP	-2 ± 24	47 ± 9	75 ± 6	74 ± 9	-33 ± 4
DBA	-16 ± 14	47 ± 3	69 ± 2	80 ± 29	-37 ± 5
BPR	-5 ± 32	39 ± 4	67 ± 5	65 ± 7	-47 ± 7
Σ HAP	-17 ± 17	14 ± 6	59 ± 17	62 ± 9	-29 ± 20
Moyenne	-12 ± 13	9 ± 33	55 ± 15	58 ± 14	-65 ± 82

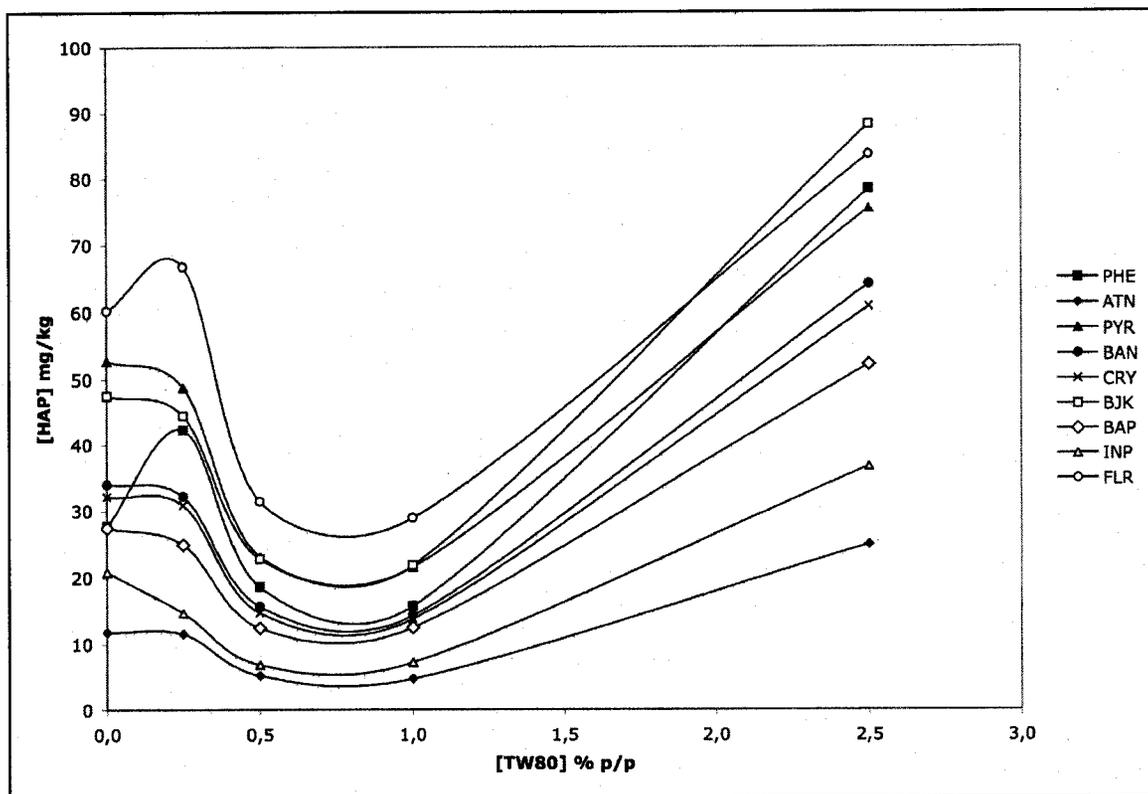


Figure 4.1 Teneurs résiduelles de HAP en mg/kg de sol PALS après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe sous différentes concentrations de TW80

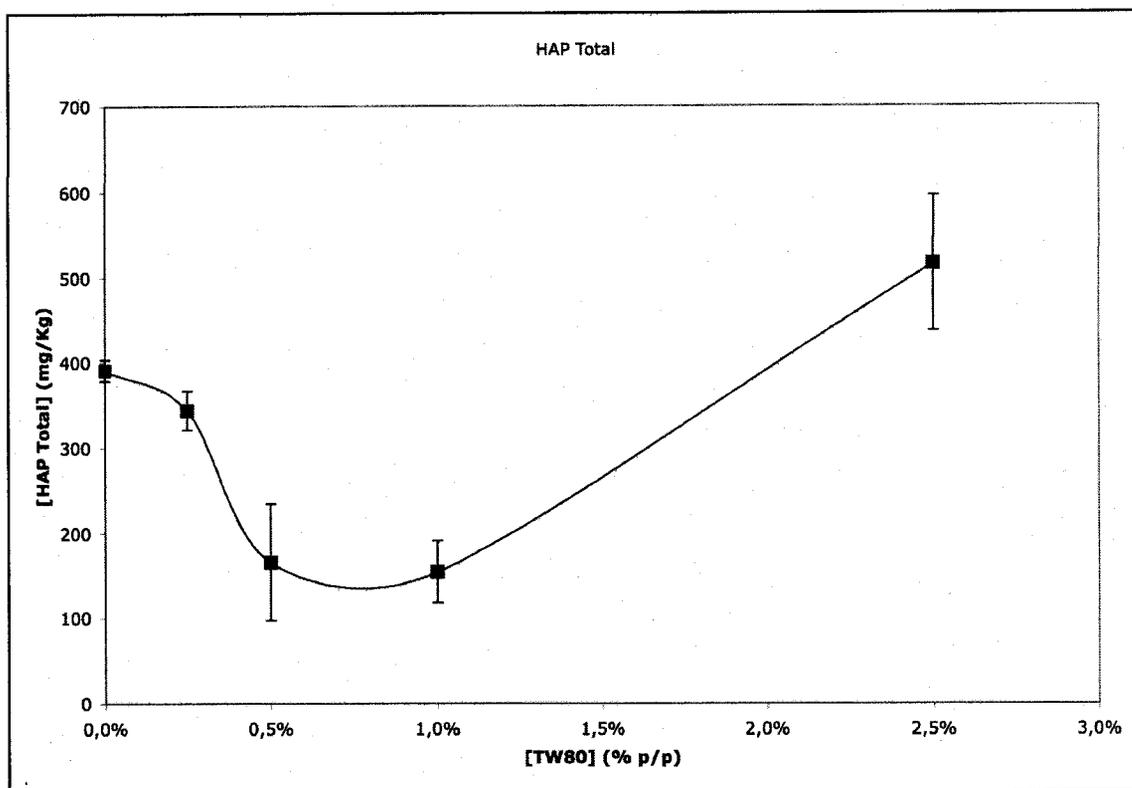


Figure 4.2 Teneurs résiduelles (\pm écarts-types) des HAP totaux après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALS_N avec différentes concentrations de TW80

4.1.1.2 Surfactants amphotériques

Des deux surfactants testés, seul le CAS semble engendrer une solubilisation maximale des HAP pour une C_{HAPopt} avoisinant 0,5% (p/p sec) comme présenté à la Figure 4.3, assurant ainsi, un taux d'enlèvement de 46% des HAP (Tableau 4.2). Cette figure fait également très nettement apparaître le comportement micellaire énoncé à la section précédente pour le cas du TW80, à savoir une C_{HAPopt} à laquelle les propriétés de solubilisation du surfactant sont optimales. En effet, jusqu'à une concentration de 0,5% (p/p sec), le CAS semble former des micelles hydrophiles et assure la solubilisation des HAP. Au-delà de cette concentration, la solubilisation des HAP diminue, reflétant un changement du comportement micellaire vers la solubilisation des particules de sol hydrophobes et/ou de la matière minérale. Aucun bilan massique n'a été effectué sur cette partie d'expérience préliminaire réalisée en erlenmeyer, ne permettant donc pas, à ce stade, de confirmer les hypothèses émises ci-dessus quant au comportement micellaire du système étudié.

La Figure 4.4 présente les teneurs en HAP totaux de PALSAN après des lavages opérés sous différentes concentrations de BW. L'inefficacité du surfactant de type betaine vis à vis de la solubilisation des HAP aux concentrations d'emploi ne permet aucune solubilisation significative des HAP du sol.

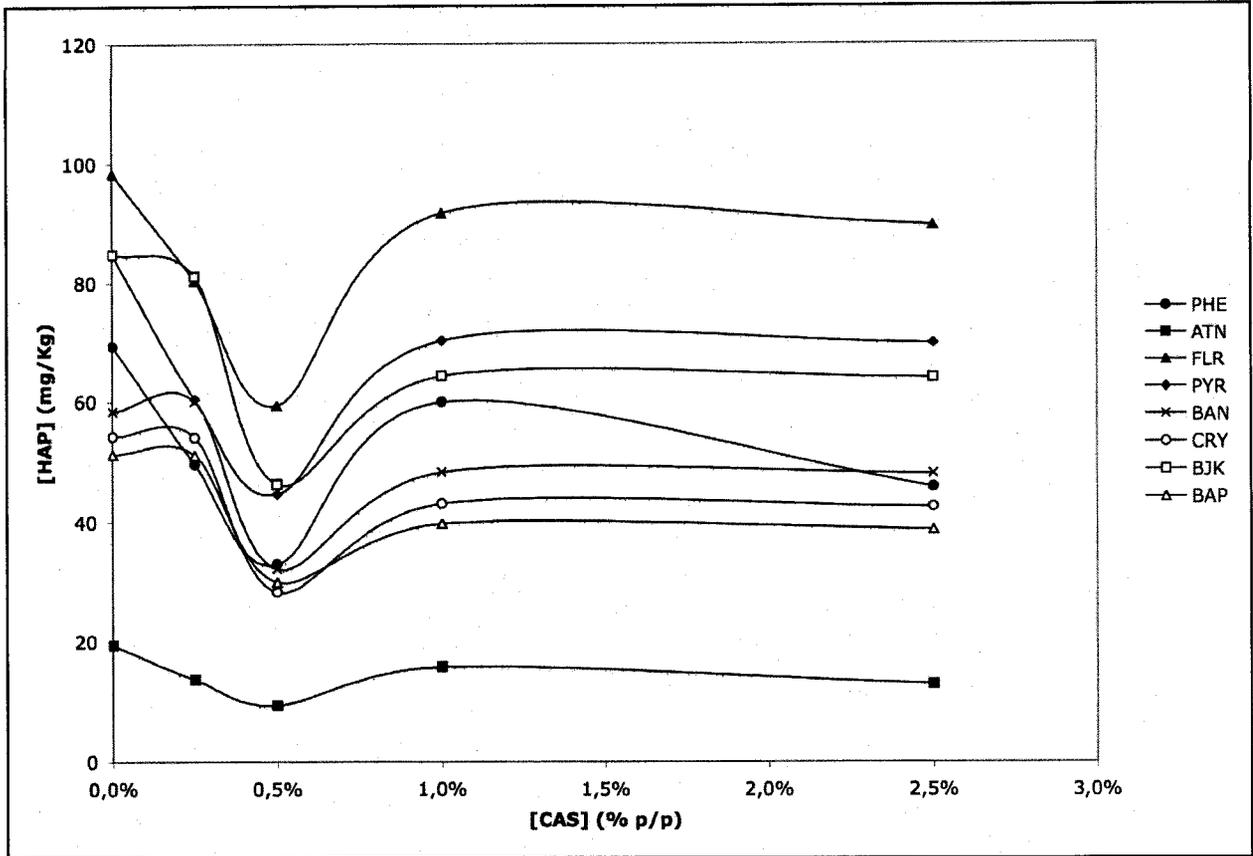


Figure 4.3 Teneurs résiduelles de HAP après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALSN avec différentes concentrations de CAS

Tableau 4.2 Rendements (%) d'enlèvement des HAP après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALSN avec différentes concentrations de CAS

HAP	Concentration de CAS (%)				
	0	0,25	0,5	1,0	2,5
NPN	5 ± 24	-1 ± 43	54 ± 11	-12 ± 17	55 ± 22
ACN	-4 ± 20	-51 ± 76	45 ± 10	-39 ± 2	30 ± 15
FLU	-3 ± 12	11 ± 26	36 ± 9	-27 ± 11	25 ± 9
PHE	-1 ± 2	28 ± 22	52 ± 8	13 ± 48	34 ± 10
ANT	-3 ± 8	30 ± 17	52 ± 6	19 ± 43	34 ± 5
FLR	-32 ± 23	18 ± 14	40 ± 3	7 ± 44	9 ± 9
PYR	-18 ± 24	29 ± 12	47 ± 3	17 ± 41	18 ± 10
BAN	-21 ± 28	-3 ± 55	45 ± 1	17 ± 40	18 ± 12
CRY	-18 ± 29	0 ± 54	48 ± 0	20 ± 39	21 ± 11
BJK	-13 ± 27	4 ± 48	45 ± 2	24 ± 35	25 ± 12
BAP	-19 ± 29	0 ± 48	41 ± 2	22 ± 38	24 ± 13
INP	3 ± 33	11 ± 47	48 ± 3	20 ± 3	54 ± 15
DBA	-20 ± 18	1 ± 26	44 ± 4	29 ± 15	15 ± 15
BPR	-2 ± 44	29 ± 27	45 ± 6	42 ± 40	55 ± 11
Σ HAP	-14 ± 23	24 ± 13	46 ± 2	18 ± 36	26 ± 8
Moyenne	-10 ± 11	8 ± 21	46 ± 5	11 ± 22	30 ± 15

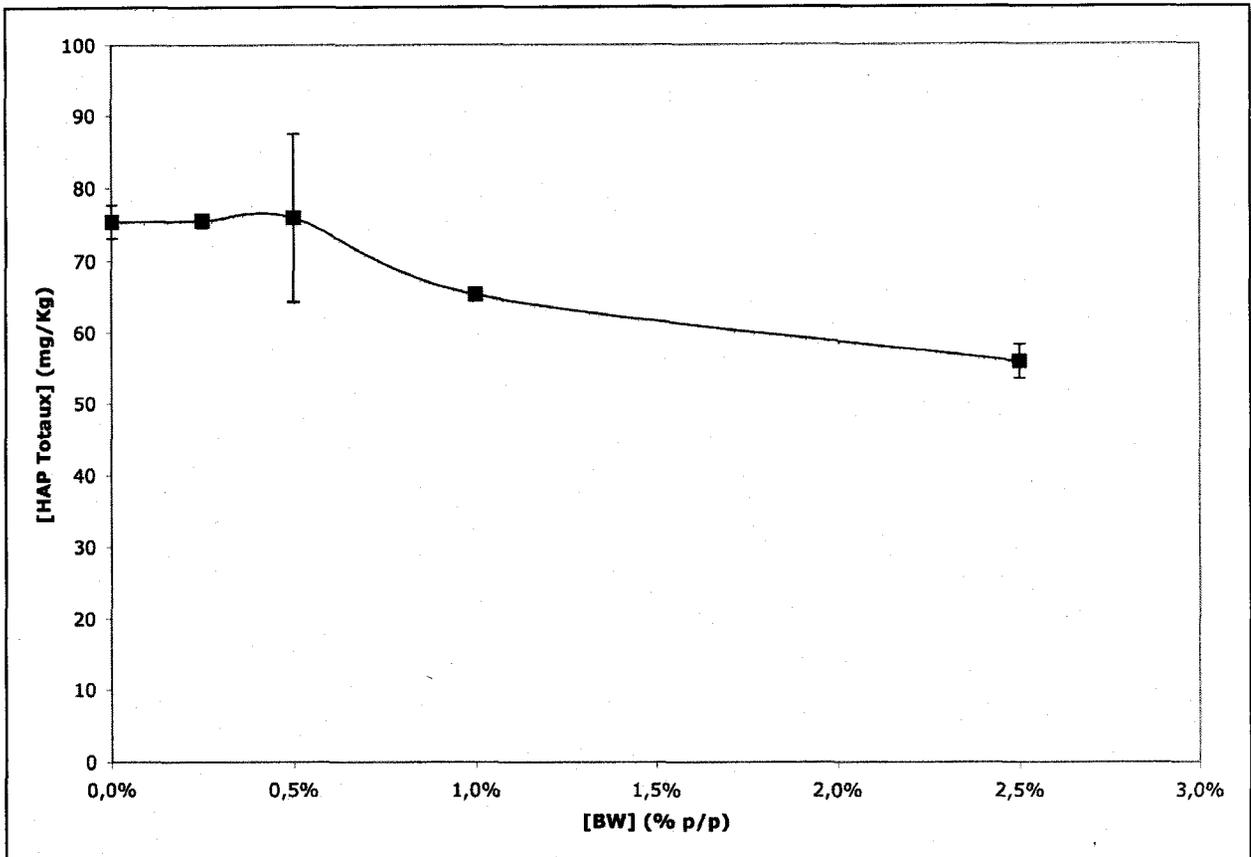


Figure 4.4 Teneurs résiduelles (\pm écarts-types) des HAP totaux après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALS_N avec différentes concentrations de BW

4.1.1.3 Discussion

Des quatre surfactants testés, seuls deux se sont avérés efficaces vis-à-vis des HAP : TW80 à 1% (p/p sec) et CAS à 0,5% (p/p sec). Les C_{HAPopt} observées sont différentes pour les tensioactifs anioniques et amphotères, faisant apparaître que cette caractéristique est propre à chaque surfactant. La Figure 4.5 présente les pourcentages d'enlèvement des HAP après traitement par chacun de ces surfactants à sa C_{HAPopt} . Ainsi, à l'exception de quelques composés (NPN, ACN et ANT), le TW80 apparaît comme un meilleur agent de lavage que le CAS. Le Tableau 4.3 présente les pourcentages d'enlèvement des HAP totaux pour l'ensemble des concentrations testées pour chaque surfactant étudié et dévoile des meilleurs rendements d'enlèvement des HAP totaux pour des lavages opérés à l'aide de TW80.

Une étude récente freine cependant l'utilisation à venir de ce composé. En effet, bien que les procédés actuels emploient le TW80 dans le traitement des contaminants organiques, il est soulevé que ces composées non ioniques causent des atteintes à l'environnement. Après traitement de matrices organiquement contaminées, les surfactants s'amassent dans des eaux usées municipales et/ou industrielles. Plusieurs travaux portant sur le métabolisme des surfactants non-ioniques ont montré que leur dégradation libère une longue chaîne carbonée de dérivé du 4-alkylphénol, qui agit comme un perturbateur endocrinien chez plusieurs espèces animales aquatiques (féminisation des populations causant des craintes sérieuses sur la santé des écosystèmes) (Routledge *et al.*, 1998 ; Desbrow *et al.*, 1998). Dus à leur persistance et leur polarité vis à vis de l'eau, les alkylphénols peuvent traverser les stations de traitement d'eaux usées et rejoignent l'environnement aquatique (Auriol *et al.*, 2006). Pour cette raison, bien que les meilleurs résultats observés en termes de solubilisation

de HAP concernent le TW80 ($62 \pm 9\%$ d'enlèvement des HAP total à 1% p/p d'utilisation), ce dernier ne saurait être considéré. Les lavages mixtes entrepris par la suite utiliseront donc le CAS comme agent de lavage des HAP ($46 \pm 5\%$ d'enlèvement des HAP total à 0,5% p/p d'utilisation).

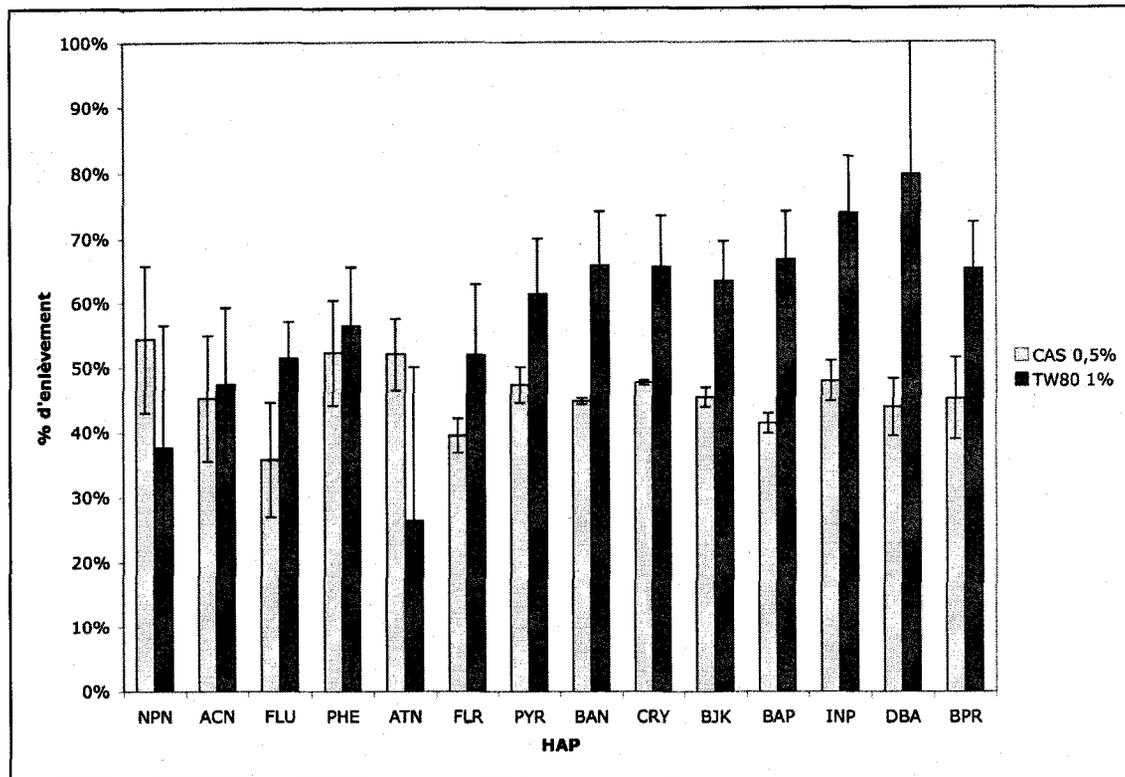


Figure 4.5 Comparaison des rendements d'enlèvement des HAP après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALSAN avec le TW80 et le CAS

Tableau 4.3 Rendement (%) d'enlèvement moyen de la somme des HAP selon les surfactants utilisés et leur concentration

Surfactants	Concentration de surfactant (%)			
	0,25	0,5	1,0	2,5
TW80	14 ± 6	59 ± 17	62 ± 9	-19 ± 20
BJ35	2 ± 3	0 ± 0	20 ± 10	8 ± 10
CAS	24 ± 13	46 ± 2	18 ± 36	26 ± 8
BW	0 ± 0	5 ± 7	13 ± 6	26 ± 3

4.1.2 Sélection de conditions de lavages mixtes

Les premiers essais ont porté sur l'effet du pH (pH 2 et pH 3) quant à la solubilisation tant du Pb que des HAP, pour des lavages à 10% de densité de pulpe, opérés à l'aide de CAS 0,5%. Les résultats à pH 2 ne sont pas présentés du fait de l'inefficacité notée à cette condition. Comme présenté à la Figure 4.6, alors que l'ajustement du pH à 3 ne semble pas avoir d'effet sur la solubilisation du Pb, il semble également diminuer de 45 à 16% l'enlèvement des HAP les plus légers (inférieures à 5 cycles). La solubilisation des HAP plus lourds (supérieures à 5 cycles) est elle maintenue à 46%.

L'addition de NaCl jusqu'à saturation de la solution (5,5M) maintenue à pH 3 semble assurer le même comportement que le simple ajustement de pH à 3, à savoir une diminution de solubilisation des HAP les plus légers de 45 à 16% et un maintien de la solubilisation des plus lourds (45 à 51%). La même observation peut encore être faite pour le traitement à l'aide d'EDTA. L'observation des seuils réglementaires en vigueur au Québec montre que ceux-ci varient de 100 à 10 mg/kg de sol sec, selon la toxicité du HAP considéré. Ainsi, ces seuils avoisinent généralement 50 et 100 mg/kg pour les composés les plus légers (NPN, ACN, FLU, PHE, FLR, PYR), et 10 mg/kg pour les plus

lourds (BAN, CRY, BAP, BJK, INP, DBA, BPR). Il apparaît donc envisageable de proposer trois voies possibles de traitement selon le type de contamination en présence et les objectifs de réhabilitation. Pour une contamination de type HAP exclusivement, l'utilisation de CAS à 0,5% semble prometteuse. Pour le cas d'une contamination mixte de type HAP/Pb, l'utilisation de sels semble indispensable, et à ce niveau l'utilisation de NaCl semble tout aussi potentiellement envisageable que celle d'EDTA. En effet, les lavages réalisés à l'aide d'EDTA et de NaCl permettent d'augmenter les pourcentages d'enlèvement du Pb de $21 \pm 5\%$ à $35 \pm 12\%$ et $55 \pm 3\%$ respectivement. L'addition de sels génère la création de complexes métalliques solubles : chloro-complexes (PbCl^+ , PbCl_2 , PbCl_3^- , PbCl_4^{2-}), ou EDTA-complex ($[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{HEDTA})]^-$, $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{EDTA})]$).

Le protocole de lavage développé jusqu'ici utilise la filtration à $1,5 \mu\text{m}$, comme technique de séparation de sol et solution de lavage. La physique du milieu réactionnel reste parfaitement inconnue et rien n'indique que des HAP sous forme micellaire ne se colmatent pas sur le gâteau formé lors de la filtration. Les valeurs de solubilisation présentées ne sauraient en aucun cas refléter, l'équilibre quantitatif au sein du milieu micellaire, du fait des étapes de séparation en aval et de la possible et probable réadsorption des particules hydrophobes et des HAP micellaires sur les particules de sol au moment de la filtration. Pour cette raison, divers essais de séparation ont été poursuivis, par centrifugation et flottation.

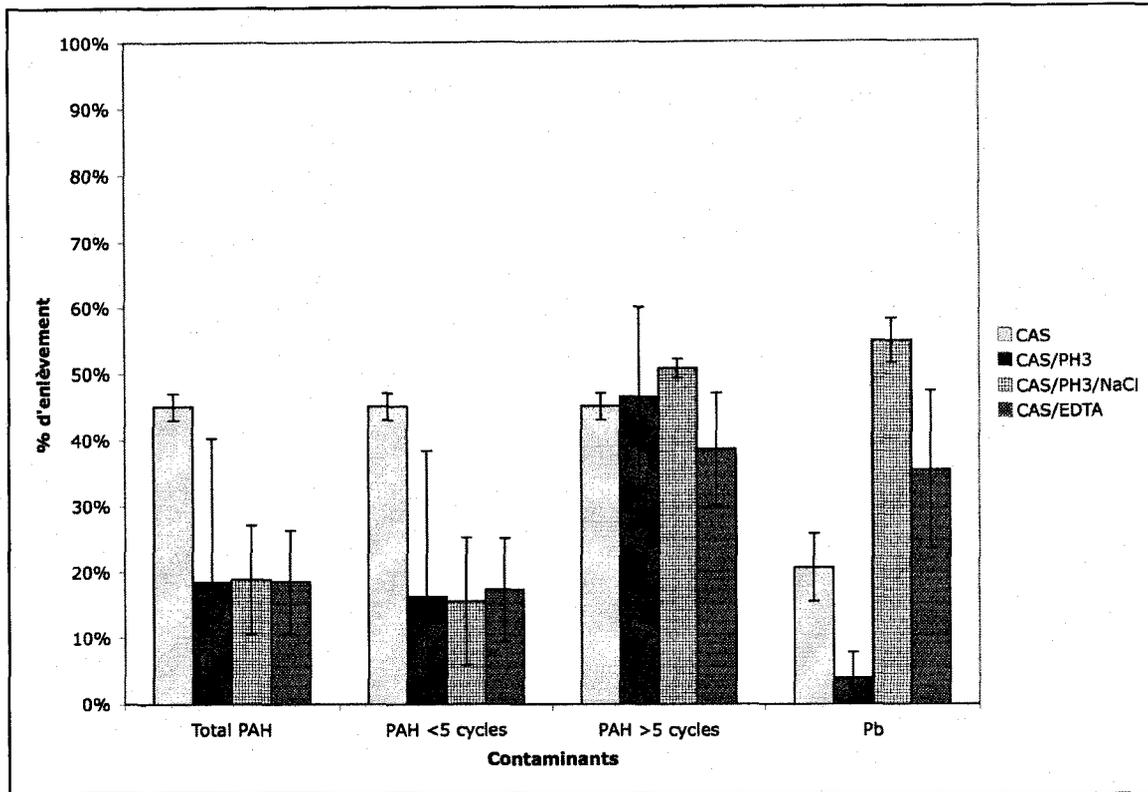


Figure 4.6 Taux d'enlèvement des HAP totaux et du Pb après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALSN lors des essais en erlenmeyer (CAS, CAS/pH3, CAS/pH3/NaCl et CAS/EDTA)

4.1.3 Sélection d'une méthode de séparation solide/liquide

4.1.3.1 Centrifugation

Le protocole de lavage développé jusqu'ici utilise la filtration à 1,5 µm, comme technique de séparation de sol et solution de lavage. Des essais de centrifugation ont été entamés sous diverses forces centrifuges (500, 1 000, 1 500, 2 000 et 3 000 x g), pour des lavages entrepris à l'aide de TW80 à 1% (p/p sec). Ainsi pour des forces centrifuges supérieures à 500 g, aucun enlèvement de HAP n'a pu être observé. Il est plausible de penser que sous l'action de la force centrifuge, les micelles se déposent sur le sol préalablement décontaminé. Si les résultats de centrifugation obtenus confirment la présence de micelles au sein du milieu réactionnel, cette étude a avant tout été entamée pour s'assurer que le procédé de lavage de sol développé, utilisant la filtration à 1,5 µm, était cohérent. Ainsi, sans pouvoir affirmer que la filtration soit la meilleure des techniques de séparation, il apparaît très clairement de la Figure 4.7, que celle-ci est plus appropriée que la centrifugation et ce, pour l'ensemble des HAP suivis.

Bien que les résultats de centrifugation soient encourageants sur la validité de la filtration dans le procédé développé, d'autres essais de séparation ont été menés par flottation. En effet, cette dernière technique semble la plus appropriée pour le traitement de contaminants organiques, car elle empêche la réadsorption des contaminants sur la matrice solide en étant flottée.

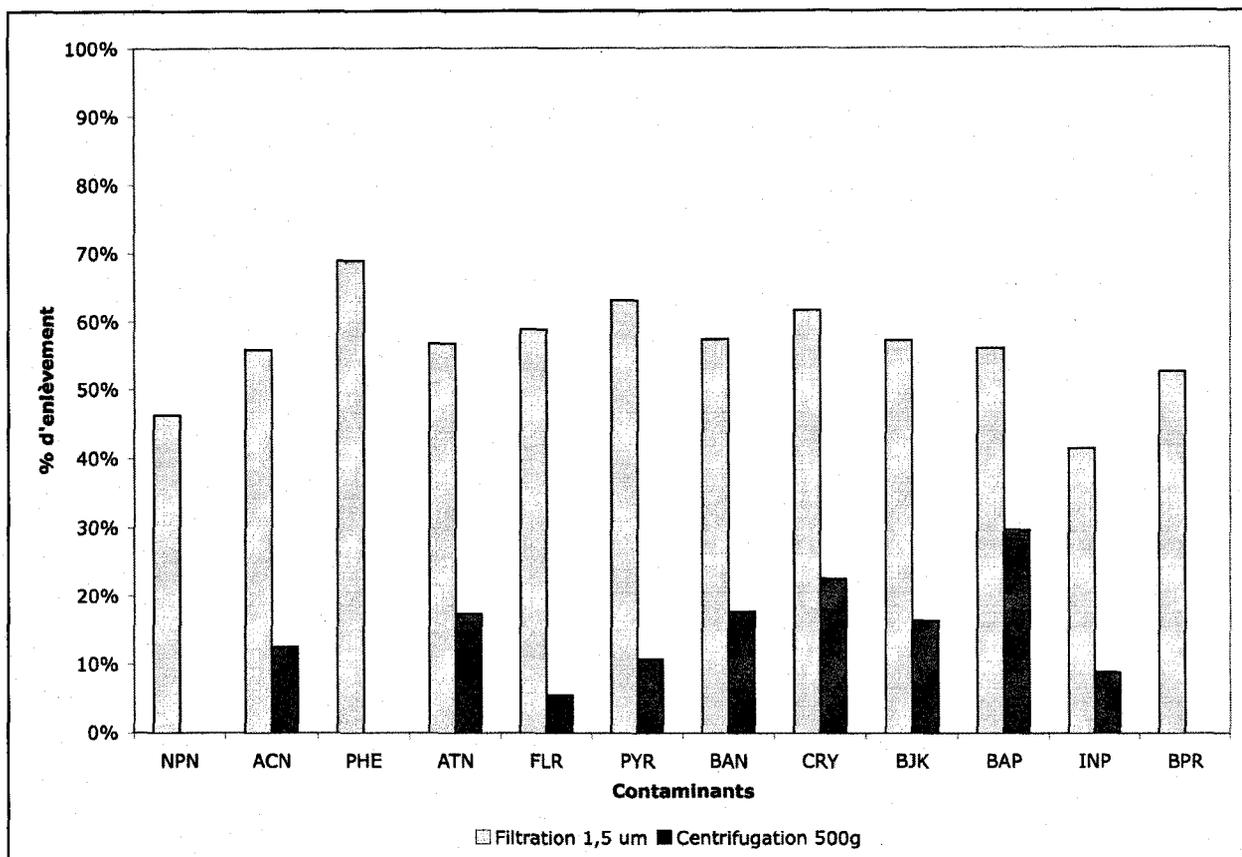


Figure 4.7 Rendements d'enlèvement des HAP après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALSN avec TW80 - 1% p/p sec selon la force centrifuge appliquée

4.1.3.2 Flottation

Les premiers essais de flottation ont été effectués sur SNW et NCY pour des séquences de 15 min de flottation après 15 min de conditionnement sous les conditions suivantes : CAS 0,5% et CAS 0,5% + NaCl 5,5M + pH 3. L'entraînement particulaire est calculé comme le ratio entre la masse de particules flottées (FM) et la masse de sol initiale (FC) sur une base sèche et est exprimé en pourcentage. Ce paramètre varie de 4 à 9% selon les sols et conditions opérées. Des essais préliminaires pour les lavages à l'aide de NaCl ont induit l'introduction d'étapes de rinçage des mousses et du sol en fin de procédé. En effet, sans rinçage, la part de NaCl représente 97% de la masse sèche de mousses collectées. L'élément Na a été suivi dans chaque fraction du procédé de flottation : $31 \pm 1\%$ sont collectés dans les eaux de rinçage des mousses (FMR), $67 \pm 10\%$ dans les eaux de lavage et rinçage (FL/R) de sol combinées et $1,2 \pm 0,6\%$ réside dans le sol en fin de procédé (FS).

Les pourcentages d'enlèvement du Pb et des HAP présentés par les Figure 4.8 et Figure 4.9, sont calculés comme le rapport de la quantité de contaminants solubilisés (FC-FS) sur cette quantité initiale (FC). Pour les deux sols, l'addition de NaCl augmente tant la solubilisation des HAP que celle du Pb. Les pourcentages d'enlèvement restent, pour les deux conditions testées, plus élevés dans le cas de SNW que de NCY. Ainsi, pour SNW les abattements moyens pour les HAP atteignent $58 \pm 14\%$ et $44 \pm 12\%$ respectivement pour les lavages par CAS et CAS/pH 3/NaCl. Pour NCY, ces mêmes taux égalent respectivement 14 ± 12 et $54 \pm 7\%$. Ainsi, le lavage à l'aide de CAS uniquement semble ne pas être efficace dans le cas de NCY. Si les résultats en termes d'efficacité de procédé concordent pour les deux sols traités en mode salin, ils diffèrent pour ces mêmes sols traités en milieu non salin.

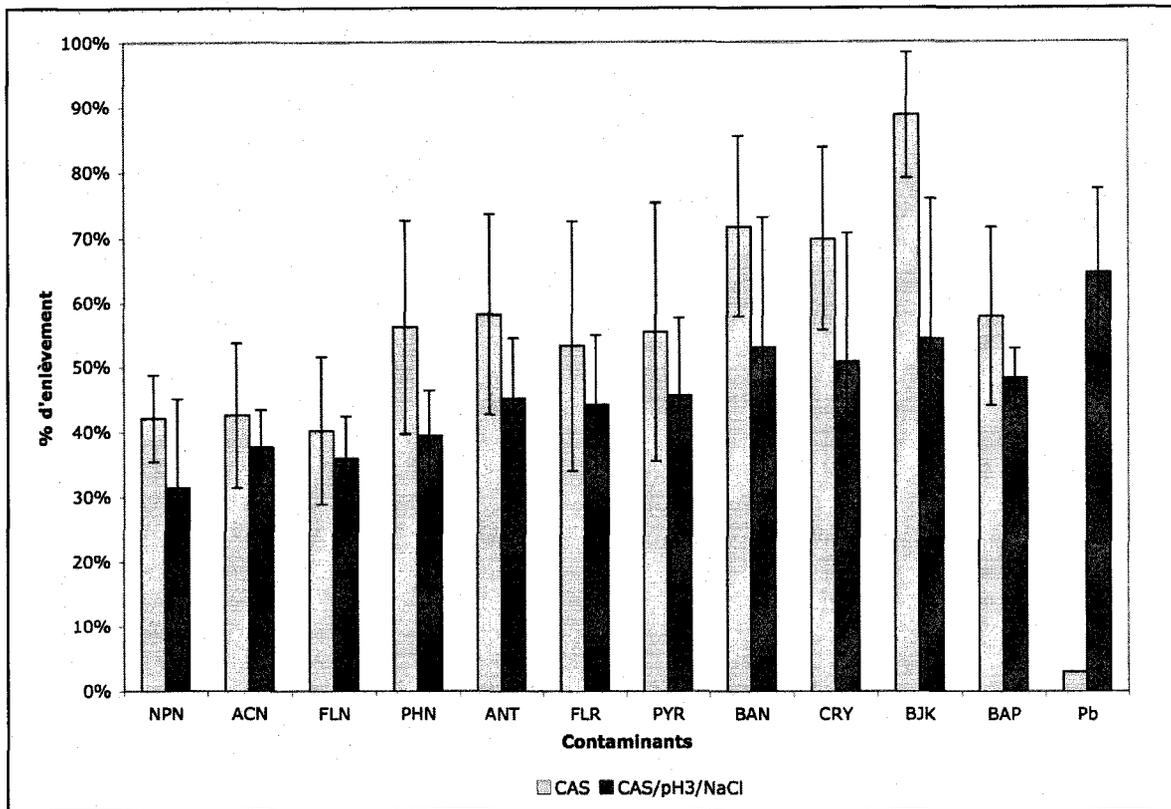


Figure 4.8 Rendements d'enlèvement des HAP et du Pb de SNW sous différentes conditions de flottation

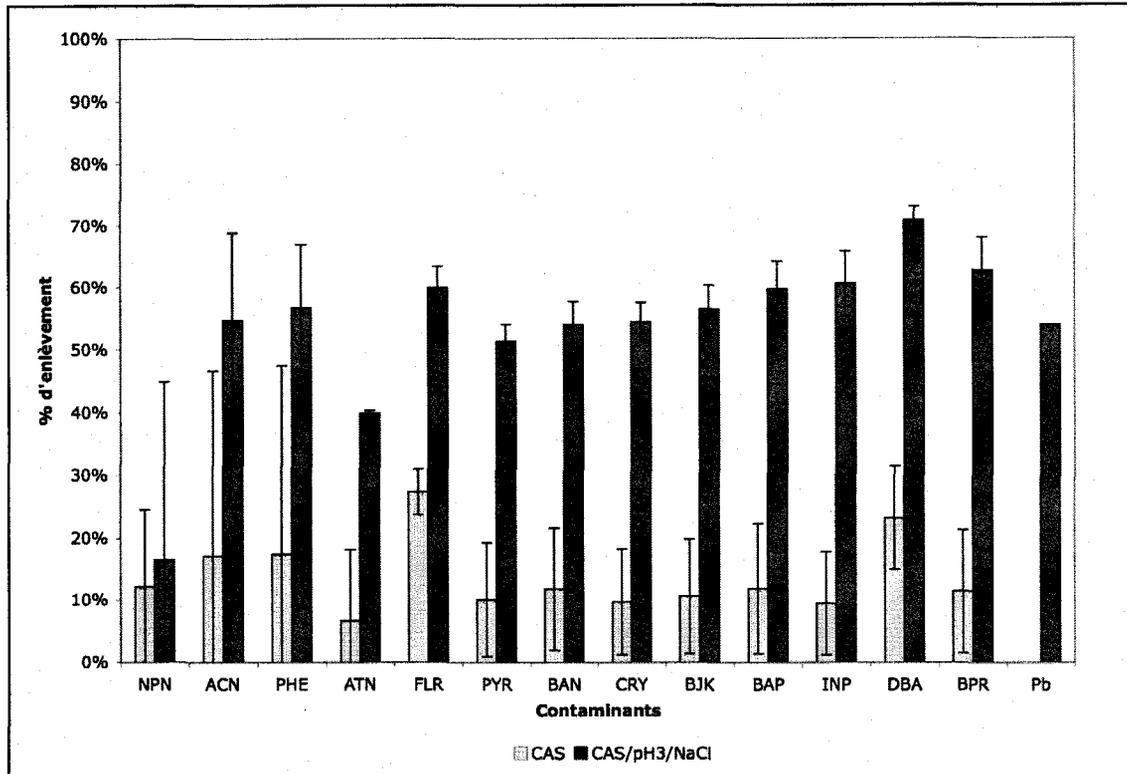


Figure 4.9 Rendements d'enlèvement des HAP et du Pb de NCY sous différentes conditions de flottation

4.1.3.3 Bilan matière

Il est proposé de suivre le bilan massique du système de flottation testé sur NCY à l'aide du Tableau 4.4. Ainsi, il apparaît qu'une forte perte de masse prend place au sein du procédé (8%). Cette observation mène à reconsidérer les calculs d'abattements en terme de quantité de contaminants éliminé plus qu'en terme de simple réduction de concentration. En effet, du fait de l'entraînement particulaire et de la probable solubilisation de particules de sol dans les conditions opérées, la masse de sol lavée en fin de procédé diminue. Les contaminants peuvent de ce fait s'en trouver concentrés. C'est pourquoi tous les résultats d'enlèvement présentés sur les essais de flottation considèrent les masses de procédé tout autant que les concentrations mesurées. Ainsi, si la totalité des HAP semble être recouverte au sein des fractions solides du procédé, seuls 11% du Pb est retrouvé dans ces fractions FS et FM, alors que l'enlèvement du Pb, mesuré sur la qualité du rejet en fin de procédé, révèle un taux d'abattement de 54%, laissant supposer que l'essentiel du Pb est solubilisé par formation de chloro-complexes au sein des eaux de procédé. L'analyse des eaux de procédé salines confirme et valide la présence de 39% de Pb dissous au sein de FL/R et de 2% au sein des FMR. 18% du Pb est enfin contré avec les mousses. L'étude du milieu réactionnel, du comportement des contaminants et des additifs au sein du procédé de flottation, est approfondie à la section 4.2.

Une part des HAP les plus légers, partiellement solubles dans l'eau, peut se solubiliser, c'est pourquoi des analyses des HAP ont été poursuivies sur les fractions liquides de flottation. Cette mesure reste, cependant, impossible du fait des faibles concentrations en présence, qui placent la lecture en deçà des limites de détections de la méthode analytique.

Tableau 4.4 Bilan massique des contaminants mesurés pour NCY pour un traitement de 15 min de flottation à l'aide de CAS/pH 3/NaCl

Paramètres	Quantités (g ou L)	Σ HAP (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Caractérisation (FC)	89,0	1 050	580
Rejet (FS)	72,7	757	333
Mousses (FM)	9,3	4 580	983
Lavage et rinçage de sol (FL/R)	1,6	<LD	12
Rinçage de mousses (FMR)	0,5	<LD	2
Recouvrement	92%	105%	105%

4.1.4 Synthèse

Après divers essais de surfactants, CAS, bien qu'un peu moins efficace que TW80, a été retenu comme surfactant pour solubilisation des HAP avec une efficacité de $46 \pm 2\%$ sur la somme des HAP. Bien qu'améliorant la solubilisation du Pb de $21 \pm 5\%$, à cette même concentration, ce taux n'est pas assez élevé pour être considéré dans un procédé de décontamination, c'est pourquoi des essais de lavages mixtes HAP et Pb ont été entamés. De l'ensemble des conditions opératoires testées, deux semblent présenter un fort potentiel d'efficacité vis à vis de sols présentant une contamination mixte de type HAP/Pb, soient : CAS 0,5% + EDTA 0,025M et CAS 0,5% + NaCl 5,5M à pH 3. Une seule de ces deux filières a été retenue pour la suite des essais : le traitement à l'aide de NaCl. Toutefois, des essais en flottation à l'aide d'EDTA auraient pu être poursuivis et restent vivement encouragés.

Après avoir sélectionné des conditions chimiques, des essais physiques quant à la séparation de sol et solution de lavage après traitement ont été menés. Ainsi, la filtration à 1,5 μ m, la centrifugation sous diverses forces centrifuges et la flottation à 3 L/min ont été comparées. Si la centrifugation ne semble pas être une technique adaptée, filtration et flottation mènent à respectivement $19 \pm 8\%$ (PALS) et $44 \pm 12\%$ (SNW)

d'enlèvement des HAP totaux, sous traitement avec NaCl. Ces chiffres valident les hypothèses posées précédemment, concernant la possible ré-adsorption des HAP solubilisés sur les particules de sol au moment de la filtration. Concernant le Pb, $55 \pm 3\%$ (PALSAN) et $60 \pm 8\%$ (moyenne de SNW et NCY) d'abattement respectif sont obtenus pour la filtration et la flottation, faisant apparaître que le Pb est parfaitement solubilisé au sein des eaux de procédé. La comparaison de ces résultats reste toutefois discrète du fait des différentes matrices dont elles sont issues. En effet, les essais de filtration ont été réalisés sur PALSAN alors que les essais de flottation ont porté sur SNW et NCY. Ainsi, de l'ensemble des essais préliminaires réalisés, l'idée d'un procédé mixte HAP/Pb se dessine sous les conditions présentées à la Figure 4.10. Toutefois, il est important de noter, comme présenté aux Figures 4.11 à 4.14, que si des conditions opératoires efficaces sont retenues, aucune ne permet d'atteindre les seuils réglementaires en vigueur au Québec au niveau des HAP (représenté en pointillé sur ces figures), c'est pourquoi le procédé proposé doit être optimisé. La section suivante est consacrée au développement et à l'optimisation de ce procédé de flottation en conditions mixtes, en vue de la réalisation de cet objectif.

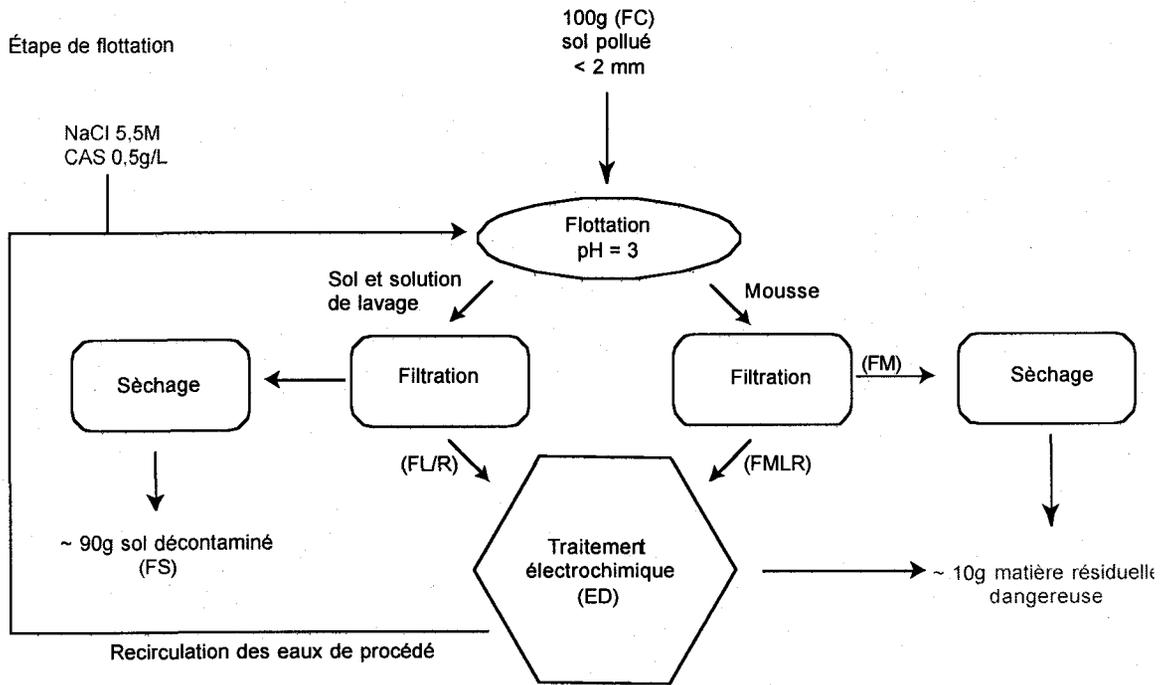


Figure 4.10 Schéma du procédé de flottation mixte, dans les conditions optimales d'opération, proposé pour la phase d'optimisation

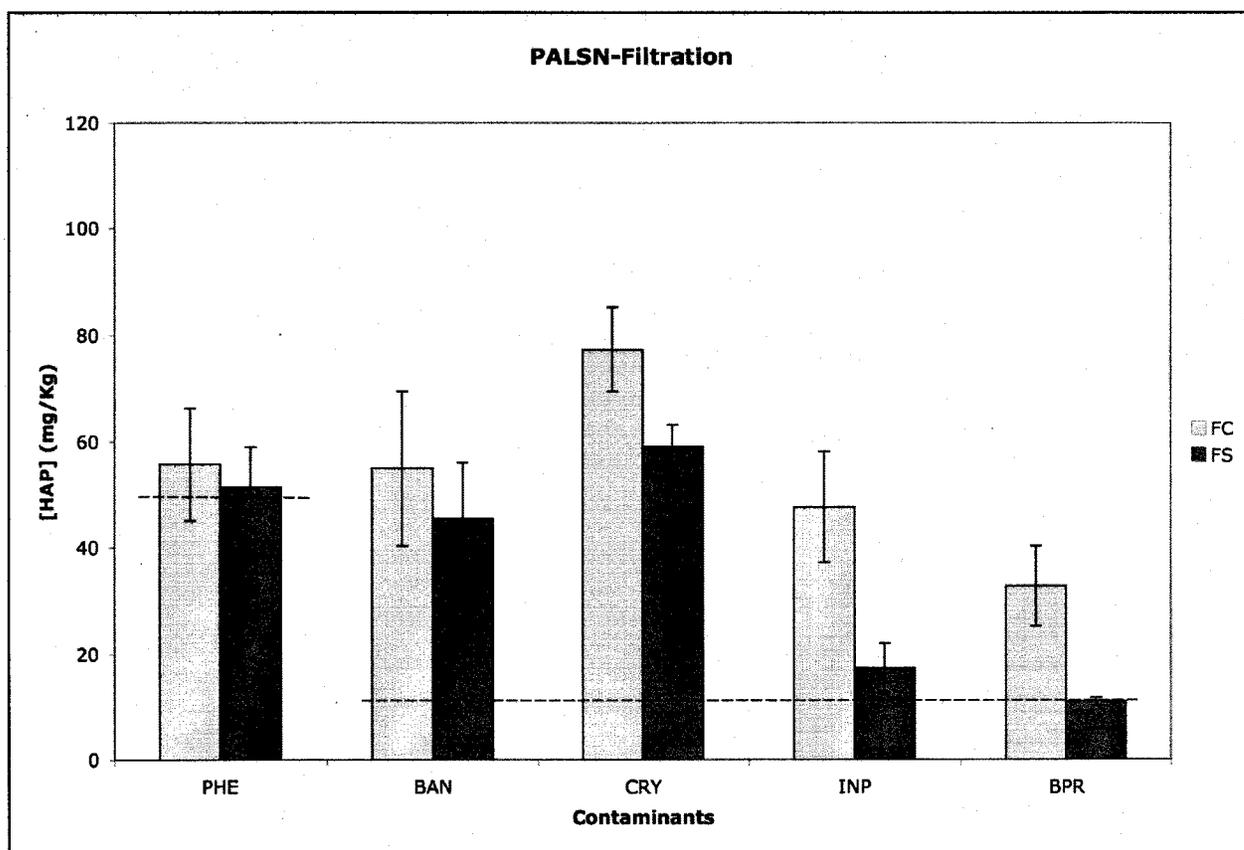


Figure 4.11 Teneurs résiduelles en HAP en mg/kg et respect des seuils réglementaires après lavage de 1 h de 10% (% p/p) de pulpe de sol PALSIN avec CAS/NaCl

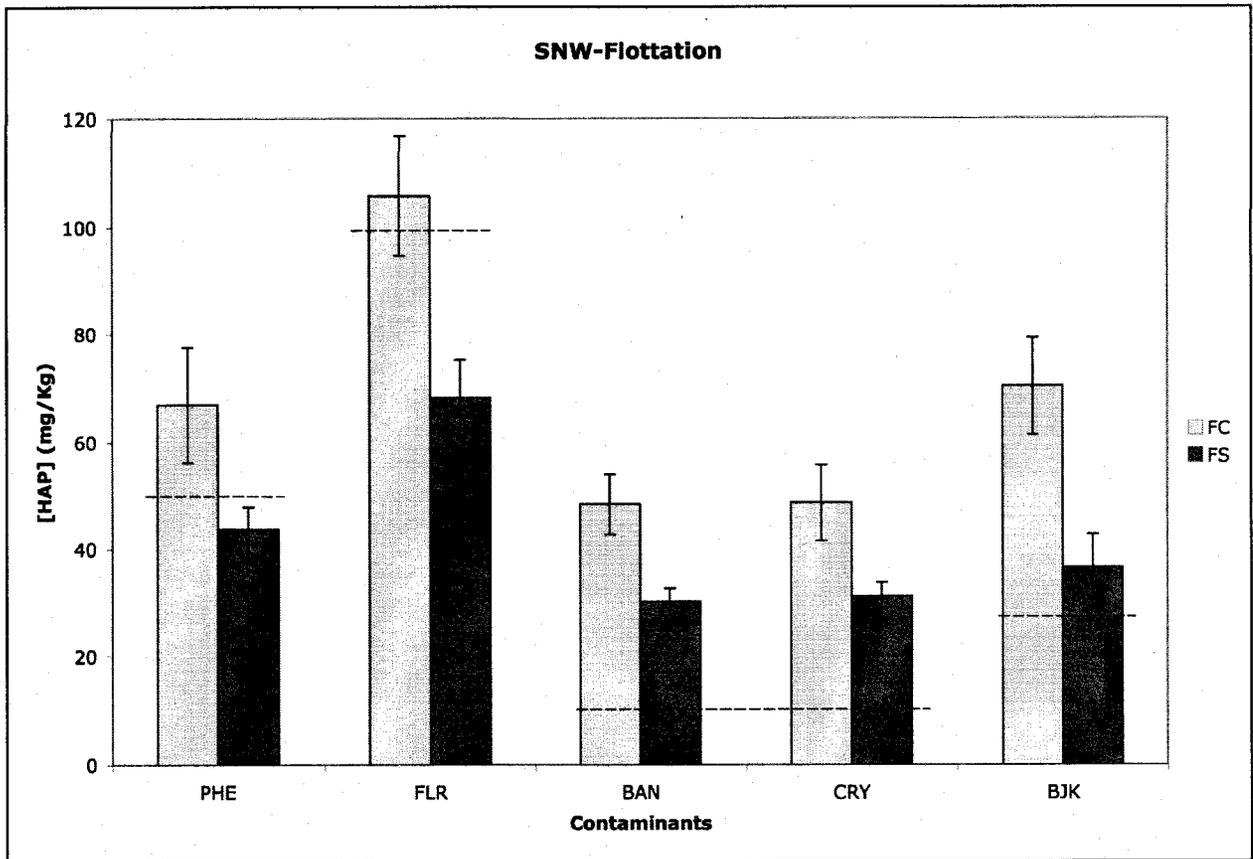


Figure 4.12 Teneurs résiduelles en HAP en mg/kg et respect des seuils réglementaires après 15 min de flottation de 10% (% p/p) de pulpe de sol SNW avec CAS/NaCl

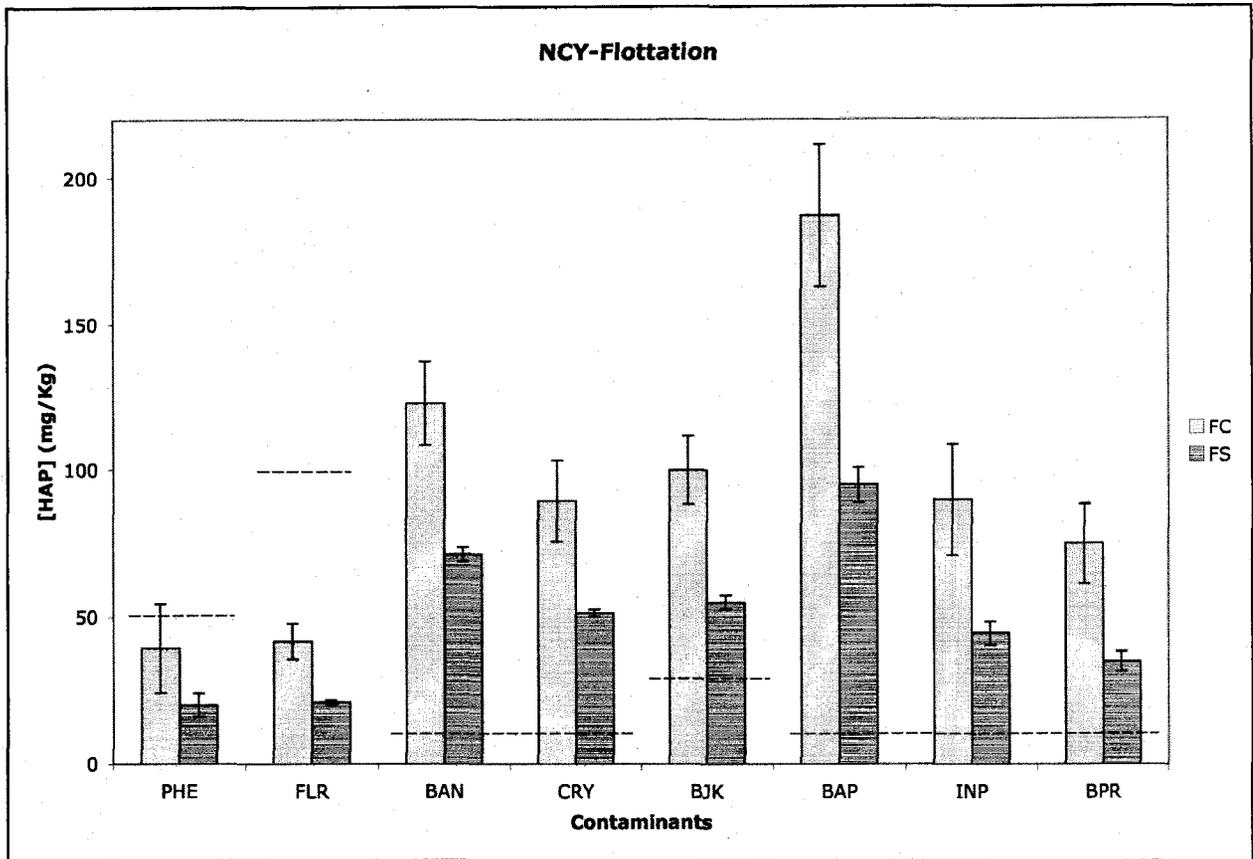


Figure 4.13 Teneurs résiduelles en HAP en mg/kg et respect des seuils réglementaires après 15 min de flottation de 10% (% p/p) de pulpe de sol NCY avec CAS/NaCl

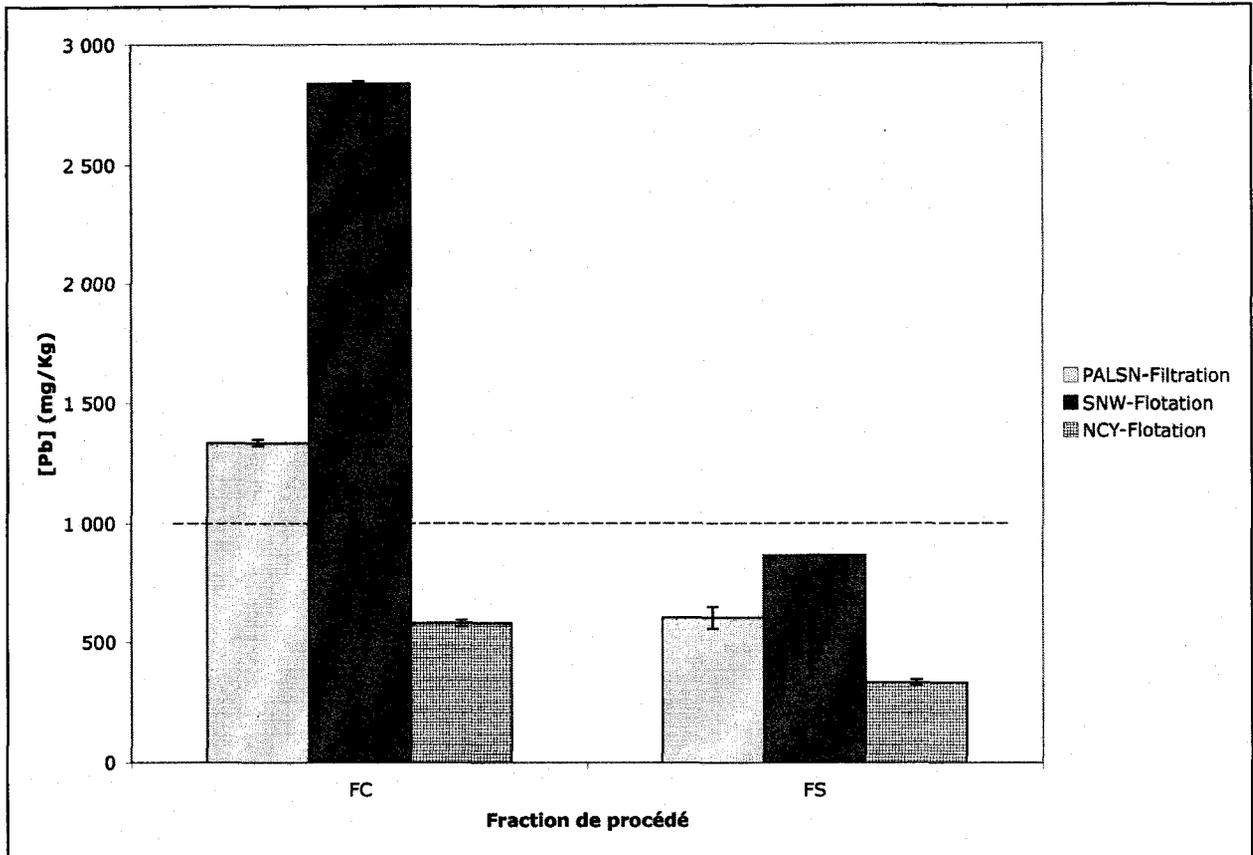


Figure 4.14 Teneurs résiduelles en Pb en mg/kg et respect des seuils réglementaires après lavage ou flottation de 10% (% p/p) de pulpe de sols PALS-N, SNW et NCY avec CAS/NaCl

4.2. Procédé de flottation

L'ensemble des essais préliminaires a mené à la conception d'un procédé de traitement présenté à la Figure 4.10. Les conditions opératoires définies comme standards (CStdO) sont : ST = 10%, [CAS] = 0,5% p/p, [NaCl] = 5,5 M, pH = 3, $t_{\text{flottation}} = 15$ min, $Q_{\text{flottation}} = 3$ L/min, vitesse d'agitation = 1 800 tours/min, T = 20°C.

Cette section est dédiée à l'étude du procédé de « *soil washing* » développé en flottation pour l'enlèvement des HAP et du Pb. Pour ce, divers paramètres ont été suivis et testés : concentration de CAS, concentration de NaCl, densité de pulpe, température, nombre de séquences de flottation. Trois sols ont été utilisés dans cette partie d'étude, soient : SNW, TR23 et TR29. Un grand nombre d'expérience a été mené en simple sur SNW, afin de balayer un maximum de conditions opératoires. Pour chacune des expériences ayant mené à la considération d'un paramètre comme significatif dans l'efficacité du procédé, des essais ont alors été poursuivis en triplicata sur TR23 et/ou TR29.

4.2.1 Sélection des meilleures conditions opératoires

4.2.1.1 Entraînement particulière

Aux CstdO, l'entraînement particulière avoisine $3 \pm 1\%$ et s'il reste constant pour SNW, il augmente pour TR29 avec l'augmentation de la densité de pulpe, comme présenté à la Figure 4.15. Opérés à 10% de pulpe et 0,2% p/p de CAS, les essais menés sur l'influence de la concentration en NaCl, révèlent que ce paramètre ne semble pas influencer l'entraînement de particules de sol au sein des mousses. Les essais concernant le suivi de l'entraînement particulière en fonction de la concentration en CAS, sont réalisés à

10% de pulpe pour une concentration de sel 5,5 M. Ainsi si densité de pulpe et concentration en NaCl se sont avérées sans effet sur l'entraînement particulaire, l'augmentation de la concentration de CAS à 0,5% p/p, accroît de façon considérable (21%) ce paramètre.

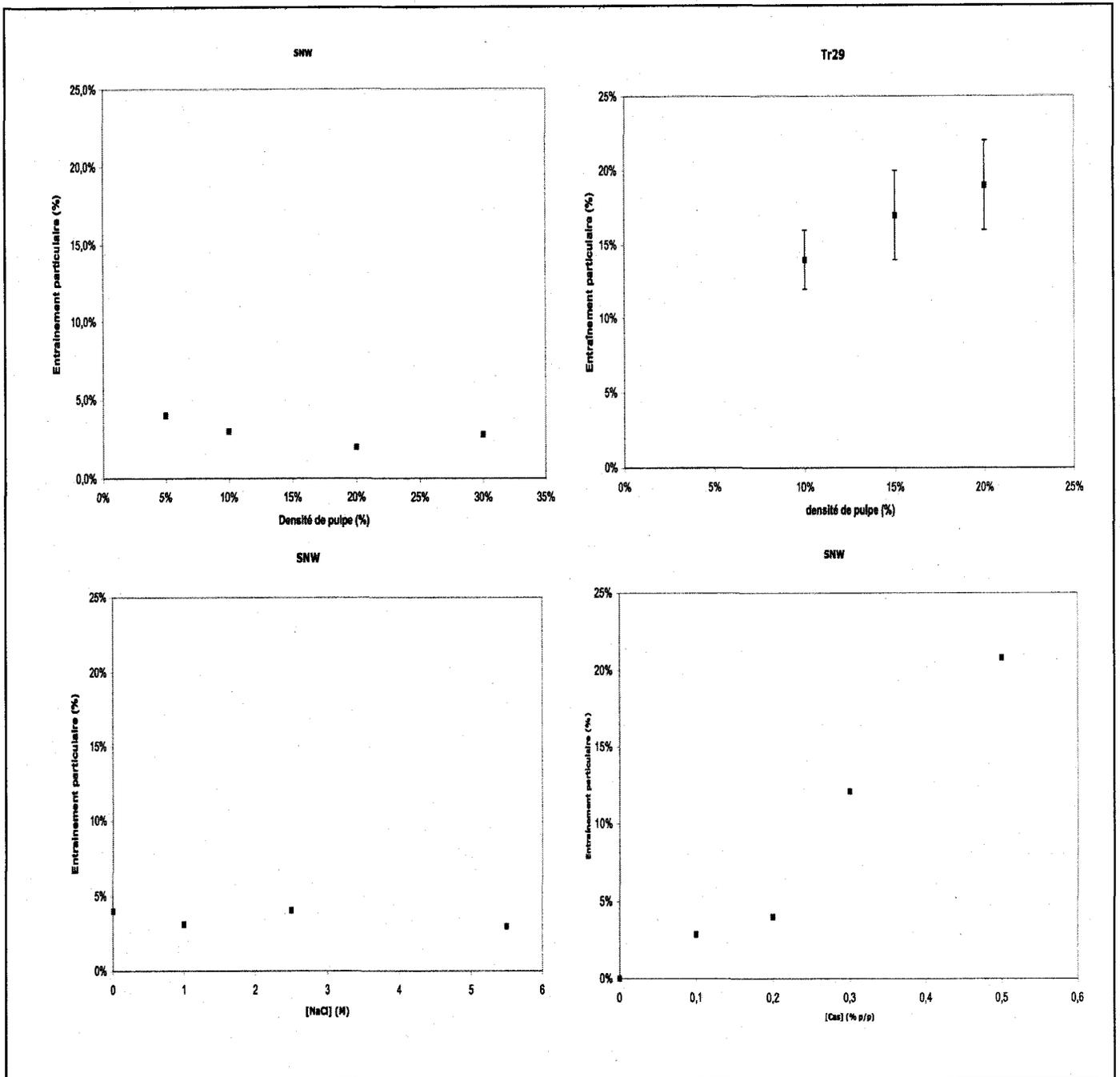


Figure 4.15 Variation de l'entraînement particulaire engendré par la flottation de SNW et TR29 pour différentes densités de pulpe, concentrations de NaCl et concentrations de CAS

4.2.1.2 Abattements de contamination

Si la densité de pulpe semble sans effet sur l'entraînement particulaire généré en flottation, aucune influence significative de ce même paramètre n'apparaît en terme d'abattement de contamination, tant pour les HAP que pour le Pb, comme en témoigne la Figure 4.16. Les essais ont été menés aux CStdO, pour des densités de pulpe de 5,10, 20 et 30% sur SNW et 10, 15 et 20% pour TR29. Seuls les essais réalisés à 30% de densité de pulpe sur SNW, mènent à l'observation d'une certaine diminution d'enlèvement du Pb (1,97 fois moins de Pb solubilisé à 30% qu'à 10% de pulpe).

Des essais de température ont été conduits à 20 et 60°C aux CStdO sur TR23 et TR29. Comme illustré à la Figure 4.17, aucune des deux températures testées ne s'est avéré plus efficace que l'autre tant pour l'enlèvement des HAP que pour celui du Pb.

La concentration en NaCl a été testée pour une gamme de 0,25 à 5,5 M aux CStdO. Ainsi, il apparaît, comme présenté à la Figure 4.18, que l'augmentation de la concentration en sel jusqu'à saturation assure une meilleure efficacité du procédé en terme d'enlèvement des HAP (29% et 44% respectivement pour $[\text{NaCl}] = 0$ et 5,5 M) et du Pb (3% et 65% respectivement pour les mêmes extrêmes de concentrations en sel) pour SNW. Les teneurs en plomb mesurées englobe le plomb total et ne distingue pas le plomb échangeable.

La concentration de CAS a également été suivie aux CStdO, dans une gamme de 0,1 à 0,5% pour SNW, et 0,1 à 0,4% pour TR29 et TR23. Les observations majeures issues de ces essais sont présentées aux figures 4.19 et 4.20. Ainsi, si le taux d'enlèvement des HAP augmente avec l'accroissement de la concentration de CAS dans le cas de TR29 (respectivement 62, 75 et 80% pour $[\text{CAS}] = 0,1, 0,2$ et 0,4%), il diminue dans le cas de TR23 (respectivement 73, 63 et 55% aux mêmes concentrations de CAS). Ce

phénomène peut s'expliquer en comparant les seuils de contaminations initiaux de ces deux sols. TR23 étant considérablement moins contaminé que TR29, il est possible que l'excès de CAS en présence au sein de la pulpe engendre la flottation des particules de sols. Une même quantité de HAP solubilisés pour une masse particulaire flottée plus importante (vérifié d'après la Figure 4.15), engendre un effet de concentration au sein du rejet, diminuant de ce fait les abattements calculés. La Figure 4.20 présente les résultats obtenus pour les essais réalisés aux CStdO sur SNW pour CAS = 0,1, 0,2, 0,3 et 0,5% p/p et ST = 5 et 10% (les solides totaux apparaissent sous la dénomination « d » pour densité de pulpe dans cette figure). Ainsi, les abattements pour les essais à 10% de pulpe sont supérieurs à ceux réalisés à 5%, et ce tant pour les HAP que le Pb. Comme dans le cas de TR29, l'abattement des HAP augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration de CAS (respectivement 27, 59, 61 et 71% pour [CAS] = 0,1, 0,2, 0,3 et 0,5%). Ainsi, si les résultats en terme d'abattement encourageraient l'utiliser le CAS à des concentrations élevées, l'étude de l'entraînement particulaire freine cette idée. En effet, pour le cas de matrices fortement contaminées en HAP, l'abattement est quelque peu amélioré par les fortes concentrations de CAS, mais il en résulte également une plus grande quantité de matière recueillie dans les mousses, destinées à l'enfouissement. La Figure 4.15, place [CAS] = 0,2% p/p comme la concentration à partir de laquelle l'entraînement particulaire augmente brutalement. De ce fait, et de part la fragile amélioration d'enlèvement des HAP engendrée par l'augmentation de la concentration en CAS au delà de cette valeur, cette dernière sera considéré comme valeur optimale pour l'enlèvement des HAP. Ainsi, l'optimisation finale du procédé vise plus à étudier le nombre de flottations optimal à l'enlèvement des contaminants en deçà des seuils réglementaires. L'application de trois flottations successives sur TR23 permet d'augmenter le taux d'enlèvement de 63 à 91% pour les HAP et de 63 à 93% pour le Pb.

Pour les essais concernant TR29, six flottations successives sont nécessaires pour l'obtention de tels abattements relatifs aux HAP (90%), alors que trois suffisent pour un abattement du Pb de 98%. Les résultats sont présentés à la Figure 4.21.

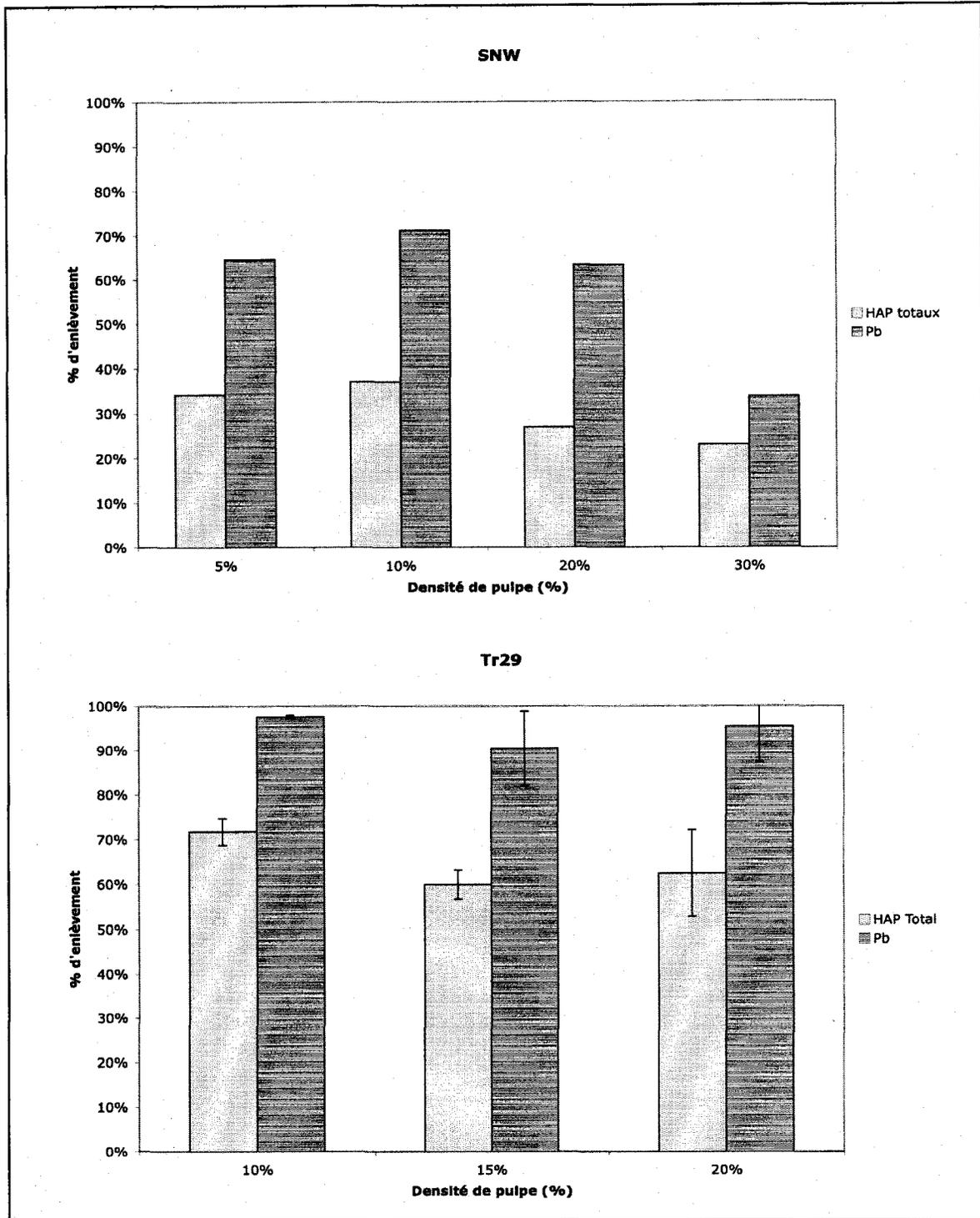


Figure 4.16 Rendements d'enlèvement de Σ HAP et Pb de SNW et TR29 en fonction de la densité de pulpe (%)

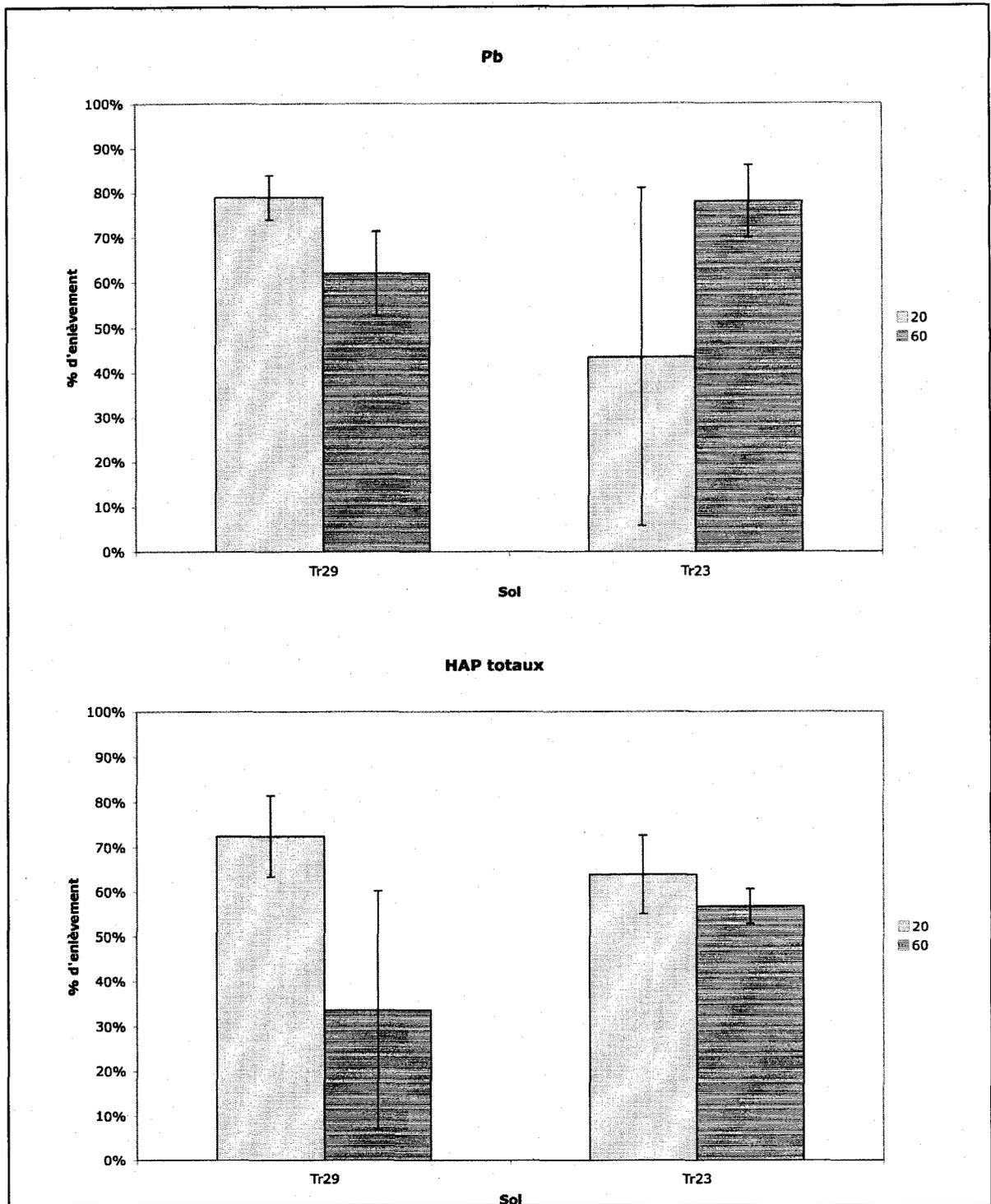


Figure 4.17 Rendements d'enlèvement de Σ HAP et Pb pour TR23 et TR29 après des flottations à 10% de pulpe réalisées à 20 et 60°C

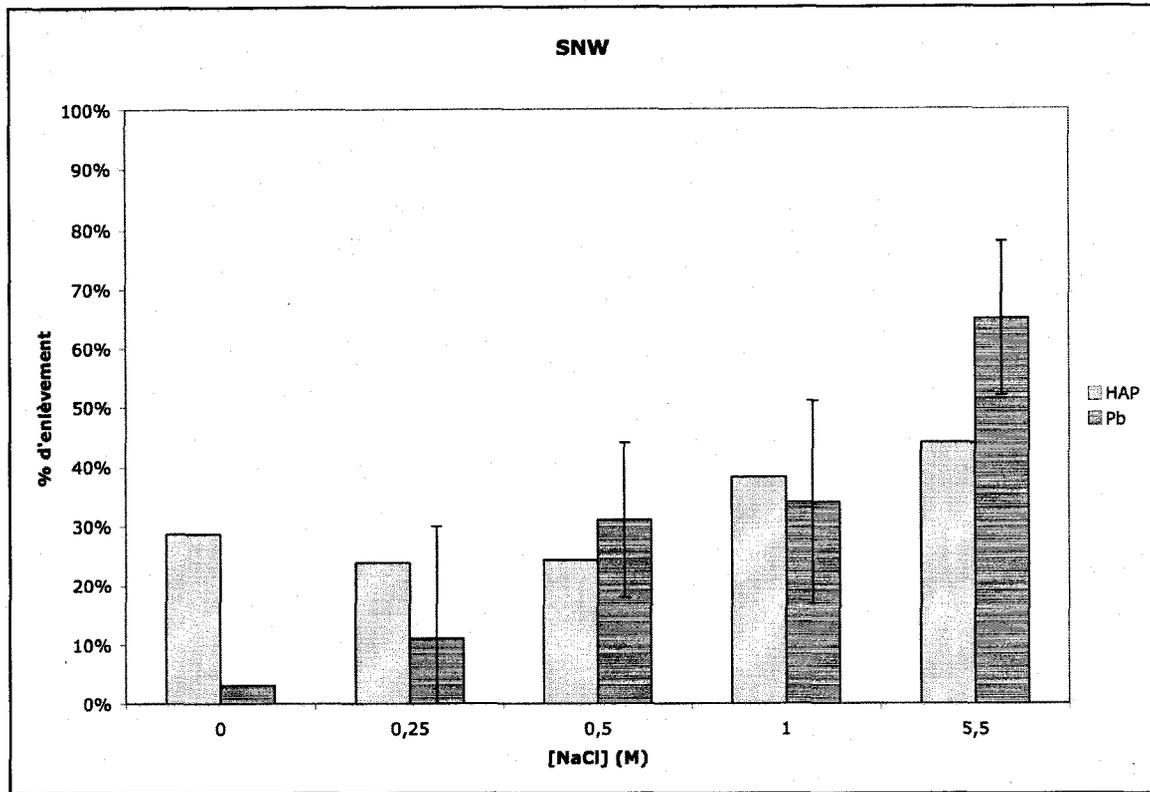


Figure 4.18 Rendements d'enlèvement de Σ HAP et Pb pour SNW après des flottations réalisées aux CStdO pour différentes concentrations de NaCl

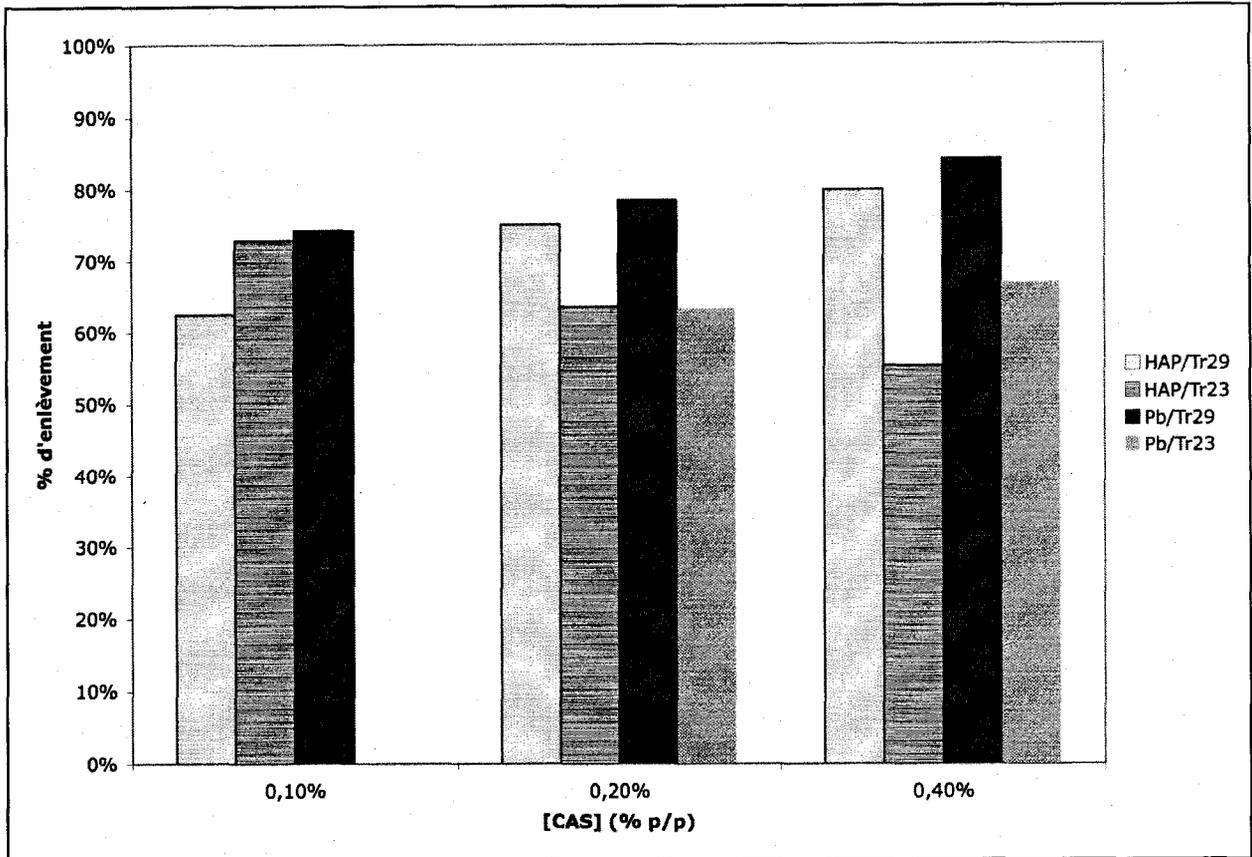


Figure 4.19 Rendements d'enlèvement de Σ HAP et Pb pour TR23 et TR29 après des flottations réalisées à 10% de pulpe et à 20°C pour différentes concentrations de CAS

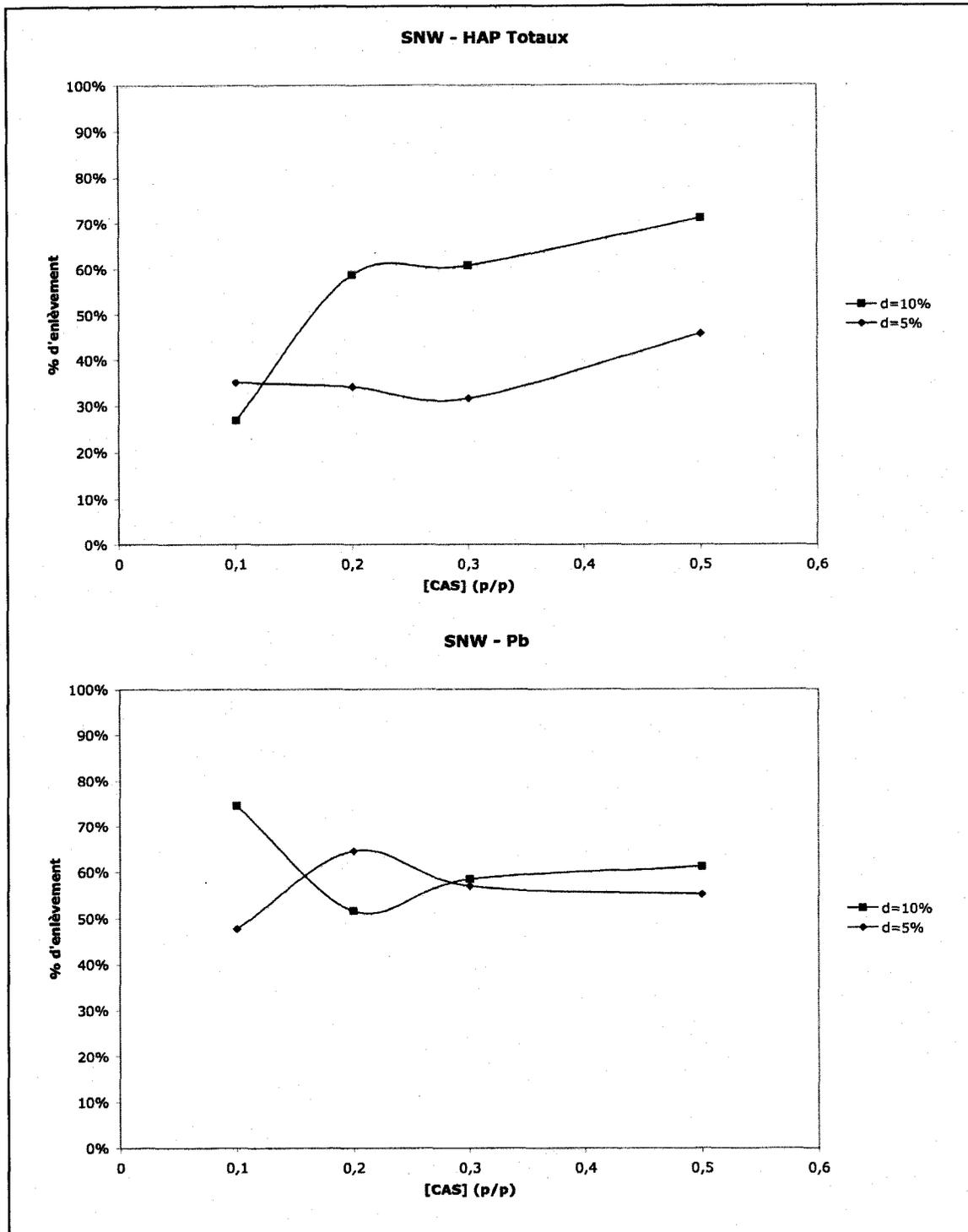


Figure 4.20 Rendements d'enlèvement de Σ HAP et Pb pour SNW après des flottations de 15 min réalisées à 20°C, à 5 et 10% de pulpe pour différentes concentrations de CAS

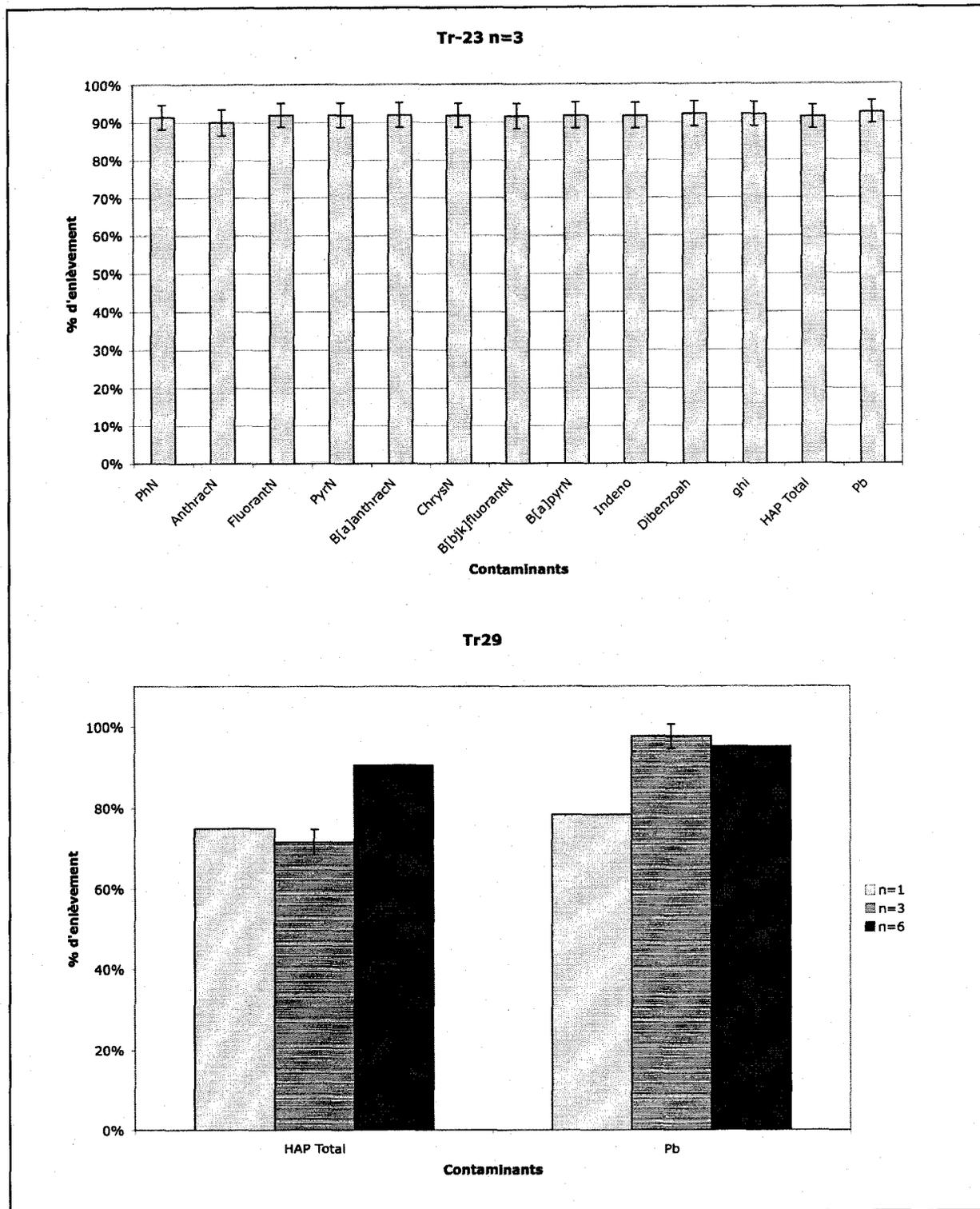


Figure 4.21 Rendements d'enlèvement de Σ HAP et Pb pour TR23 et TR29 selon le nombre de flottations successives appliquées aux CStdO

4.2.1.3 Discussion

Au cours de cette section, divers paramètres ont été testés en vue de l'optimisation du procédé de flottation développé en termes d'enlèvement des contaminants organiques de type HAP et inorganiques de type Pb. Toutefois l'optimisation du procédé ne considère pas le taux d'abattement de contaminants comme un critère exclusif. En effet, durant la flottation, polluants et matière particulaire sont concentrés au sein des mousses (FM). Cette fraction est alors destinée à être enfouie en centre d'enfouissement technique (ou détruite par incinération), c'est pourquoi il est aisé de comprendre que ce facteur doit être aussi faible que possible, du fait des coûts associés à la gestion des mousses. La notion d'optimisation du procédé mène donc la considération de ce facteur d'entraînement particulaire, qui se trouve être fortement dépendant de la concentration en CAS, la densité de pulpe et la nature du sol. Ainsi, concentration de CAS et densité de pulpe ont été estimés optimaux, pour [CAS] = 0,2% p/p et ST = 10% p/p. La concentration de NaCl semble sans influence sur l'entraînement particulaire, et assure une meilleure efficacité d'enlèvement des HAP et du Pb quand elle augmente jusqu'à 5,5 M. La température s'est avérée sans effet sur l'efficacité du procédé. Enfin, le nombre de flottations successives appliquées se dessine comme le meilleur paramètre d'optimisation. L'observation de l'ensemble des résultats laisse supposer que la solution micellaire est saturée aux CStdO, ne permettant pas de solubiliser tous les contaminants présents dans la matrice. L'application de flottations successives permet, en recréant les mêmes conditions, d'aller solubiliser les contaminants qui n'avaient pu l'être au cours de la première séquence de flottation. Ce nombre est donc dépendant de la concentration initiale en contaminants de la matrice traitée. L'idée de cette possible saturation est étudiée au sein du paragraphe suivant, destiné à la compréhension et l'analyse du procédé en ces différentes fractions solides

et liquides, aux conditions optimales de flottation définies dans cette section CoptF (ST = 10%, [CAS] = 0,2% p/p, [NaCl] = 5,5 M, pH = 3, $t_{flottation} = 15\text{min}$, $Q_{flottation} = 3\text{ L/min}$, vitesse d'agitation = 1 800tr/min, T = 20°C).

4.2.2 Qualité des différentes fractions du procédé aux CoptF

Cette section rapporte la qualité de chacune des fractions de procédé solides et liquides générés FS, FM, FL, FMR, et R, afin de mieux comprendre la distribution des contaminants et des additifs, et donc le comportement du milieu micellaire de flottation étudié. Les résultats présentés sont issus d'essais réalisés sur TR23 et TR29 aux CoptF, avec $n = 3$.

4.2.2.1 Fractions solides

Le Tableau 4.5 présente les concentrations en HAP, Pb et Na mesurées sur TR23 et TR29 avant et après traitement aux CoptF ainsi que les seuils réglementaires en vigueur au Québec. Il apparaît que si les trois flottations successives appliquées assurent le respect des seuils de référence du rejet en fin de procédé pour l'ensemble des HAP et le Pb, ce niveau de décontamination n'est pas atteint pour TR29, pour lequel aucun des contaminants organiques n'est abaissé à une teneur acceptable. Ce phénomène s'explique du fait de la plus forte concentration initiale en HAP de TR29 ($3\,960 \pm 330\text{ mg/kg}$ de sol sec), par rapport à TR23 ($1\,330 \pm 2\text{ mg/kg}$ de sol sec). Ainsi, initialement plus contaminé, le traitement de TR29 exige l'addition d'étapes de flottation successives jusqu'à $n_{opt} = 6$ pour atteindre ces mêmes seuils. Des écarts-types importants sont relevés concernant les concentrations des HAP légers sur le rejet (FS) des essais

menés sur TR23, et ce du fait des faibles quantités en présence situées aux limites de détection de la méthode analytique des HAP.

Tableau 4.5 Quantités (mg/kg) de matière sèche des fractions solides FC, FS, FM, issues de la flottation aux CoptF de TR23 et TR29 et critères de qualité des sols en vigueur au Québec (LR) pour les contaminants ciblés

Polluants	LR	TR23				TR29			
		FC	FS	FM	Entraînement particulaire (%)	FC	FS	FM	Entraînement particulaire (%)
NPN	50	11,3 ± 0,6	3,74 ± 3,59	35,9 ± 6,3	20 ± 1	37,7 ± 3,8	15,2 ± 1,9	96,6 ± 31,5	14 ± 2
ACN	100	20,9 ± 0,8	4,78 ± 4,48	89,0 ± 24,3		46,9 ± 3,9	16,6 ± 2,2	210 ± 65	
FLU	100	19,4 ± 1,4	5,19 ± 4,79	86,1 ± 20,5		86,9 ± 8,2	32,0 ± 5,1	378 ± 151	
PHE	50	200 ± 5	23,4 ± 7,0	878 ± 23		711 ± 64	257 ± 36	2 770 ± 820	
ANT	100	30,5 ± 0,4	4,15 ± 1,15	162 ± 10		158 ± 18	57,7 ± 8,0	672 ± 194	
FLR	100	259 ± 3	28,2 ± 8,8	1 220 ± 20		725 ± 57	233 ± 33	3 020 ± 460	
PYR	100	191 ± 3	20,9 ± 6,8	926 ± 10		538 ± 44	167 ± 23	2 400 ± 460	
BAN	10	99,8 ± 1,3	10,9 ± 3,6	543 ± 11		297 ± 25	90,1 ± 14,1	1 450 ± 240	
CRY	10	101 ± 6	11,2 ± 3,5	538 ± 8		283 ± 23	86,2 ± 12,9	1 380 ± 280	
BJK	30	160 ± 1	18,2 ± 5,8	930 ± 20		424 ± 35	125 ± 19	2 250 ± 410	
BAP	10	91,6 ± 1,8	10,2 ± 3,5	-		258 ± 20	75,8 ± 11,5	-	
IND	10	76,1 ± 1,8	8,55 ± 2,80	512 ± 8		194 ± 15	58,1 ± 9,4	1 120 ± 120	
DBA	10	15,6 ± 0,7	1,65 ± 30,56	-		46,4 ± 4,0	12,6 ± 2,3	-	
PER	10	57,3 ± 0,8	6,16 ± 2,00	347 ± 17		157 ± 13	45,5 ± 7,4	876 ± 179	
Σ HAP	-	1 330 ± 10	157 ± 46	6 260 ± 170		3 960 ± 330	1 270 ± 190	16 600 ± 3 400	
Pb	1000	1 610 ± 60	163 ± 57	937		542 ± 131	42,6 ± 8,3	844	

La comparaison de la qualité des mousses présentée au Tableau 4.5, montre que les mousses collectées par flottation sur TR29 sont environ 2,7 fois plus concentrées en HAP que celles recueillies par flottation sur TR23 alors que les concentrations en Pb sont de même grandeur pour les mousses issues des mêmes sols. La plus faible concentration en HAP au sein des mousses de TR23 s'explique de part cette même plus faible concentration de la matrice initiale. Ainsi la qualité des mousses générées semble liée à la nature du sol introduit. Le Tableau 4.6 illustre la quantité de HAP totaux flottée au sein des premières, deuxièmes et troisièmes mousses et les abattements ainsi occasionnés à chaque flottation. Une diminution de la quantité de HAP solubilisés est observée au fil des flottations appliquées à TR23, du fait de la forte diminution de contamination au sein de la matrice après la première flottation. Cette observation n'apparaît pas pour les essais concernant le sol TR29, qui après trois flottations successives reste encore contaminé au degré de TR23 avant traitement.

Tableau 4.6 Quantités de HAP totaux et de matière particulaire entraînées dans les mousses après chaque séquence de flottation aux CoptF

Sol	N° séquence	[HAP] (mg/kg)	Entraînement particulaire (%)	HAP (mg)	R (%)
TR23	1	18 700	5	89,8	73
	2	3 200	9	25,7	21
	3	1 210	7	7,8	6
	Total	6 390	21	123	101
TR29	1	14 800	7	95,0	25
	2	27 200	5	140	36
	3	13 200	4	49,2	13
	Total	18 600	16	284	74

4.2.2.2 Fractions liquides

L'étude de la répartition du Pb entre les eaux de lavage en fin de flottation (FL) et les eaux de rinçage du rejet (R), présentée au Tableau 4.7, indique que l'essentiel de la part de Pb solubilisée est concentrée au sein des eaux de lavage. Les concentrations résiduelles mesurées dans les eaux de rinçage avoisinent la limite de détection de la méthode analytique, soient 2 mg/L pour les eaux issues du rinçage de TR23 et 0,5 mg/L pour celles issues de TR29. Si les taux d'enlèvement du Pb diffèrent entre TR23 et TR29, du fait des différents seuils de contamination initiaux, il est à noter que les quantités de Pb solubilisées dans les eaux de lavage sont similaires. La même remarque est faite concernant les concentrations en NaCl, qui se distribue au sein des eaux de lavage et de rinçages dans les mêmes proportions pour les essais sur TR23 et TR29.

Les eaux de rinçage des mousses (FMR) comme les FL/R issues de TR23 présentent des concentrations supérieures en Pb à celles issues de TR29, du fait de la plus forte concentration initiale de TR23. Les quantités de Pb solubilisées au sein des FMR avoisinent celles des FL (ou FL/R) correspondantes, et ce pour chaque sol. Cette observation laisse confirmer que le Pb est parfaitement solubilisé sous forme de chlorocomplexes au sein des eaux de lavages. D'après l'observation des volumes, le Pb entraîné au sein des mousses n'est autre que le Pb présent dans l'eau interstitielle des mousses, sans qu'à aucun moment, les conditions d'opération n'occasionnent une flottation ciblée des chlorocomplexes (ou du Pb sous une forme ou une autre).

Tableau 4.7 Caractéristiques des eaux de lavage (FL) et de rinçage (R) de sol ainsi que des eaux de rinçage des mousses (FMLR) aux CoptF sur TR23 et TR29

Paramètres	TR23			TR29		
	FL	RP	FMLR	FL	RP	FMLR
Pb (mg/L)	34 ± 3	2 ± 1	15,6 ± 2,3	23 ± 4	0,23 ± 0,16	9,0 ± 1,2
Volume (mL)	943 ± 140	500 ± 20	2 750 ± 240	1 280 ± 160	1 050 ± 20	2 520 ± 60
Pb (mg)	32 ± 4	0,98 ± 0,41	42,5 ± 2,3	29 ± 1	0,25 ± 0,17	22,7 ± 3,3
Proportion Pb (%)	22 ± 3	1,0 ± 0,3	29 ± 2	56 ± 1	0,5 ± 0,3	43 ± 6
Na (g/L)	84,8 ± 19,8	17,0 ± 5,6	36 ± 2	81,9 ± 7,3	9,4 ± 6,5	27 ± 2
Volume (mL)	943 ± 140	500 ± 20	2 670 ± 280	1 280 ± 160	1 050 ± 20	2 500 ± 60
Na (g)	81 ± 25	9 ± 3	95 ± 4	104 ± 5	10 ± 7	68 ± 6
NaCl (g)	204 ± 63	22 ± 8	239 ± 11	262 ± 12	25 ± 18	171 ± 16
Proportion NaCl (%)	37 ± 11	4 ± 1	43 ± 2	48 ± 2	5 ± 3	31 ± 3

4.2.2.3 Bilan de matière

Comme il l'a été suggéré durant les essais préliminaires de flottation, le Tableau 4.8 confirme l'idée que si les HAP se distribuent dans les fractions solides de procédé, le matériel inorganique est réparti sur l'ensemble des fractions solides et liquides. Le bilan matière montre un taux de recouvrement de 92% pour TR23 et 103% pour TR29. Les pertes de matière sont en partie des pertes relatives aux manipulations de procédé, mais ce phénomène survient également, du fait de la potentielle solubilisation de particules de sol aux conditions opérées. Ce facteur se trouve donc dépendant de la matrice à traiter et des conditions de traitement appliquées.

Les HAP totaux sont recouverts à 101% pour TR23 et 89% pour TR29 sur la fraction solide. Le regard des teneurs au sein des FM (6 260 mg/kg pour TR23 et 16 660 mg/kg pour TR29) en comparaison avec les teneurs présentées au Tableau 4.6, concernant les séquences de flottation sur TR23 (18 700, 3 200 et 1 210 mg/kg respectivement pour les premières, deuxième et troisièmes séquences de flottation), confirme l'idée de saturation de la solution micellaire dans son potentiel de solubilisation des HAP, qui pourrait se situer aux alentours de 20 000 mg/kg dépendamment du sol initial.

Le recouvrement du plomb ne dépasse pas 70% pour TR23 contre 130% pour TR29. Les concentrations sont plus élevées pour TR23 que T29 au sein de chacune des fractions, du fait de la plus forte concentration initiale de TR23. Ainsi, les taux de distribution du Pb similaires au sein des FL et FMLR, confirment l'idée de la parfaite homogénéité du milieu dans son processus de solubilisation des contaminants entre ces différentes fractions. La poursuite d'essais à l'aide de matrices plus fortement contaminées en Pb permettrait de cerner le degré de saturation en Pb du milieu généré.

Tableau 4.8 Bilan de matière aux CoptF pour TR23 et TR29

Paramètres	Fractions	TR23			TR29		
		Masse sèche (g)	Concentration (mg/kg ou mg/L)	Répartition (%)	Masse sèche (g)	Concentration (mg/kg ou mg/L)	Proportion (%)
HAP	FC	92	1 330	100	97	3 960	100
	FS	67	157	9	86	1 270	28
	FM	18	6 260	92	14	16 600	61
	Bilan	92%	-	101	103%	-	89
Pb	FC	92	1 610	100	97	542	100
	FS	67	163	7	86	42,6	7
	FM	18	937	11	14	844	22
	FL	943	34	22	1 280	23	57
	R	500	2	1	1 050	0	0
	FMR	2 750	15,6	29	2 520	9,00	43
	Bilan	92%	-	70%	103%	-	130%
Na ⁺	FC	92	0	0	97	0	0
	FS	67	10 400	0,3	86	6 400	0,3
	FM	18	19 400	0,2	14	5 120	0,0
	FL	943	84 800	37	1 280	81 900	48
	R	500			1 050		
	FMR	2 750	35 600	45	2 520	27 200	32
	Bilan	92%	-	82%	103%	-	80%

4.2.3 Traitement électrochimique des effluents générés en flottation

La cellule utilisée propose un système de 10 électrodes (5 électrodes Ti/Pt, 5 électrodes de fer) pour un volume de traitement de 1 600 mL. Les effluents introduits résultent de la combinaison des effluents de lavage (FL = 1 000 mL) et de rinçage des mousses (FMR = 600 mL) issus du procédé de flottation en amont. Le temps, le pH, l'intensité du courant électrique, les concentrations métalliques sont autant de paramètres suivis pour chaque essai réalisé. Les facteurs déterminants considérés sont le taux et la cinétique d'enlèvement du Pb, ainsi que la tension appliquée à la cellule électrochimique. Divers paramètres ont été balayés ; temps de traitement, concentration en sel, intensité et permettent de définir des conditions électrochimiques optimales pour un enlèvement total du Pb distribué au sein des effluents de flottation.

En absence de sel, la tension mesurée aux bornes de la cellule varie de 3,9 à 5,6 Volts pour des intensités respectives de 1 et 3 A. En présence de sel et pour toutes les concentrations testées, l'augmentation de l'intensité appliquée n'engendre aucune augmentation de la tension associée. Cette constance s'explique du fait de la présence même des ions Na^+ et Cl^- , qui assurent une meilleure conductivité ionique et donc électronique du milieu. Ainsi, comme présenté à la Figure 4.22, si la conductivité augmente, la résistance du milieu diminue, et suivant la loi d'ohm, les tensions mesurées diminuent pour une même intensité.

L'augmentation de pH, observée à la Figure 4.23 pour les effluents de flottation chargés en NaCl, résulte de la production d'ions OH^- lors de la réduction de l'oxygène dans ces conditions. Aucune augmentation de pH n'apparaît pour les essais réalisés sur les effluents de flottation non salés, passant de 3 à 2,7 entre les temps $t = 0$ min et $t = 90$ min de traitement électrochimique, faisant apparaître qu'aucune réaction secondaire de

type réduction de l'eau et/ou de l'oxygène ne prend place aux intensités appliquées.

Les allures similaires du suivi des pH (Figure 4.23) et des abattements du Pb dans le temps en fonction des intensités appliquées (Figure 4.24), montrent que les réactions de réduction du Pb et de l'eau ne sont pas dominantes l'une sur l'autre, mais consécutives. Suite à la consommation du Pb^{2+} par réduction à la cathode, les électrons participent à la réduction de l'eau, et la formation d'hydroxydes métalliques, par réaction de complexation, reste donc très improbable. Ainsi, le suivi de pH reflète, de façon qualitative, le comportement du Pb au sein de la cellule.

L'augmentation de la salinité des effluents favorise l'augmentation des pH, soient des réactions de réduction de l'eau et/ou de l'oxygène. Cette observation mène d'après ce qui a été mentionné précédemment, à soutenir que l'augmentation de la salinité des effluents améliore la cinétique d'enlèvement du Pb, comme illustré à la Figure 4.25. Attention toutefois à la manipulation de cette figure. Il est observé que la qualité des eaux électrochimiques varie avec la concentration en sel imposée à la flottation. Ainsi, plus la concentration en sel imposée à la cellule de flottation est élevée et plus la part de Pb retrouvée en entrée de cellule électrochimique l'est aussi. Ainsi, il semble plus approprié de suivre la cinétique comme représenté à la Figure 4.26, par rapport au taux d'enlèvement du Pb suivi dans le temps. Ainsi, la comparaison des taux d'enlèvement du Pb après 90 min d'électrodéposition indique, que l'essentiel du Pb (<90%) est éliminé pour des intensités supérieures ou égales à 2 A, à partir d'une concentration en sel de 0,25 M. Les courbes cinétiques d'enlèvement du Pb se superposent, alors qu'il faut atteindre 0,75 M de sel pour 1 A (Figure 4.26).

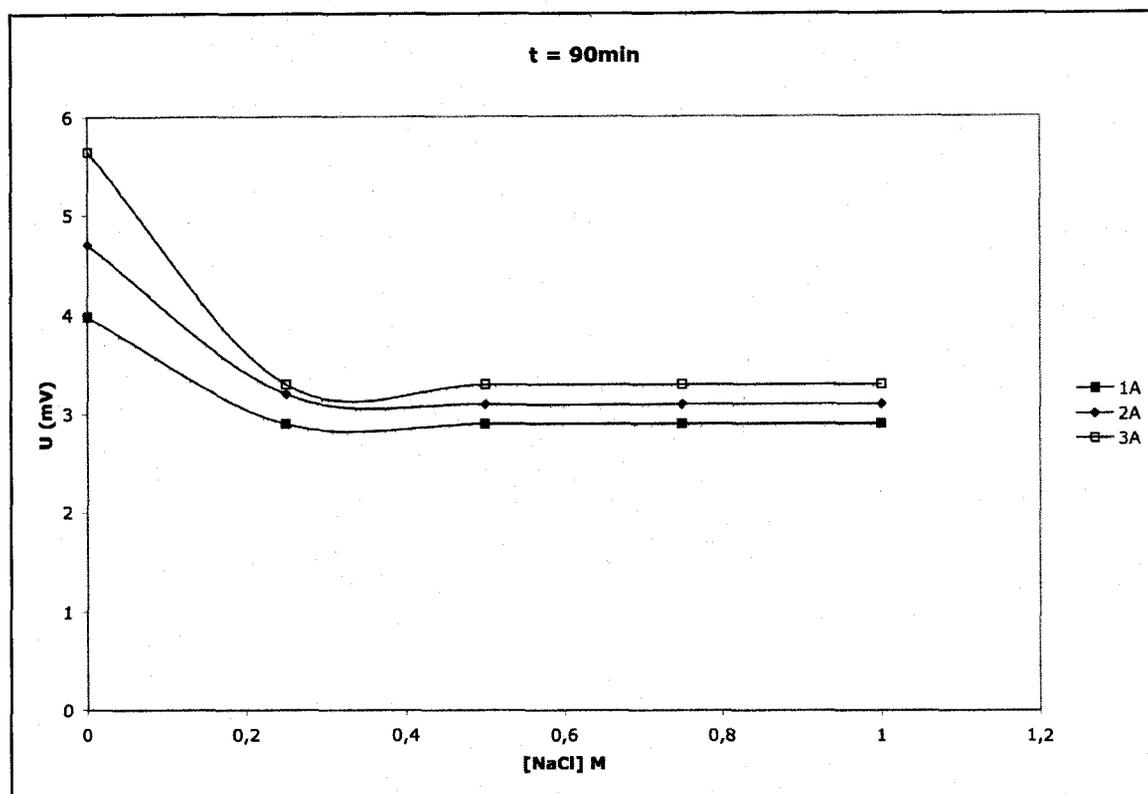


Figure 4.22 Suivi des tensions appliquées selon la concentration en NaCl des effluents de flottation traités, pour différentes intensités

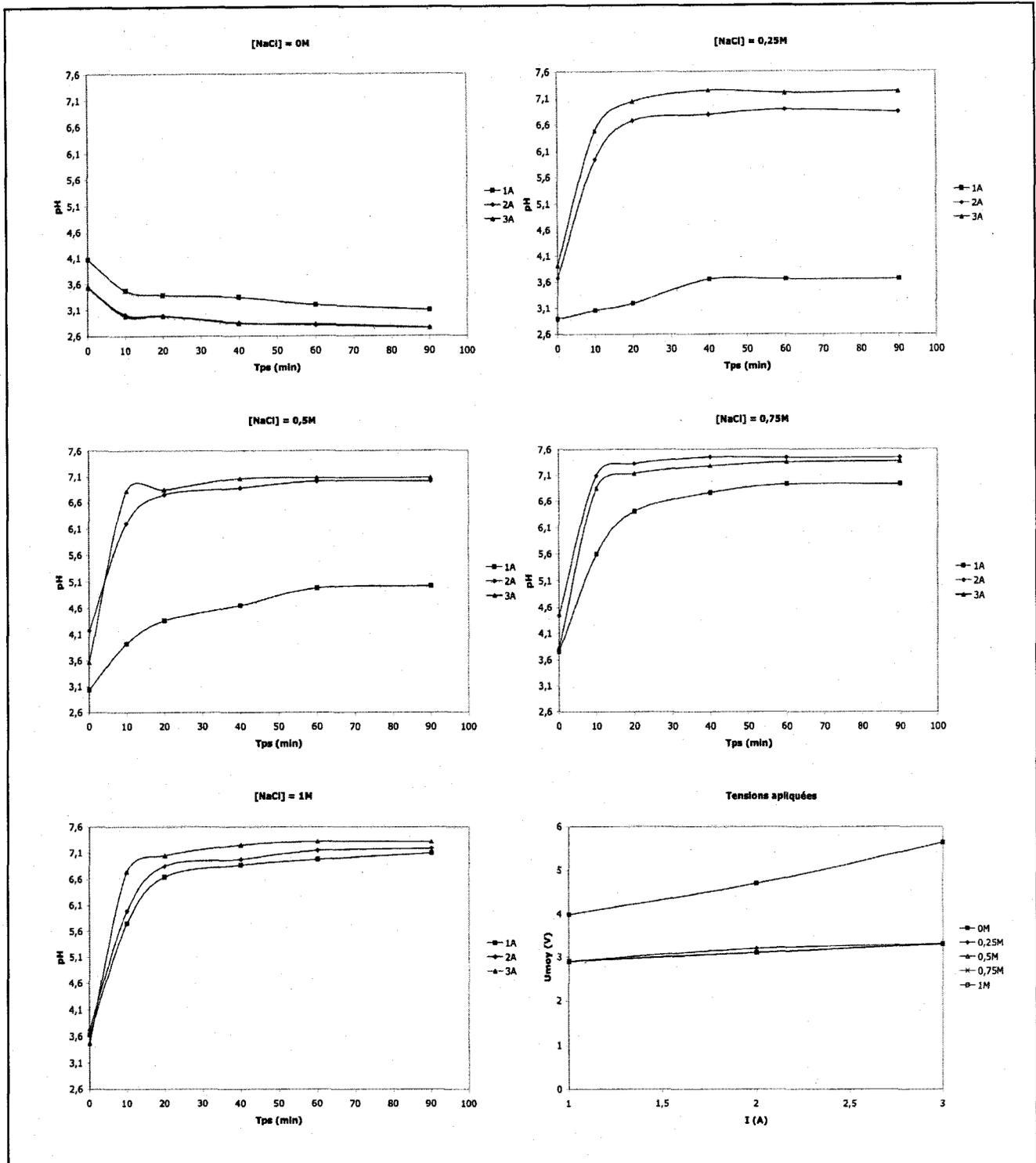


Figure 4.23 Suivi des pH et tensions appliquées au sein du procédé électrochimique selon la concentration en NaCl appliquée au sein de procédé de flottation

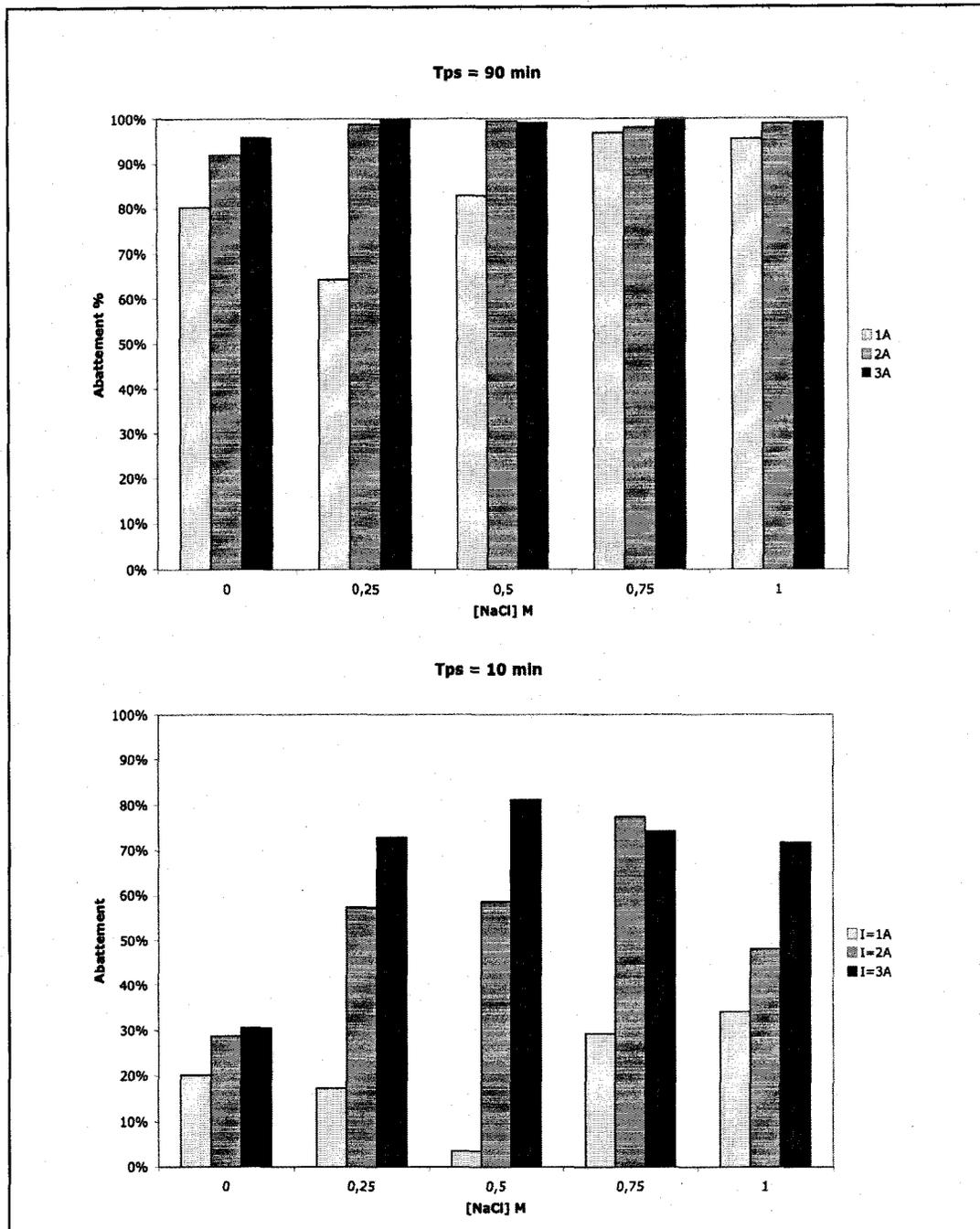


Figure 4.24 Abattement (%) du Pb après 10 et 90 min de traitement électrochimique sous des intensités de 1, 2 et 3 A, des effluents de flottation recueillis après flottation de SNW sous différentes concentrations en NaCl

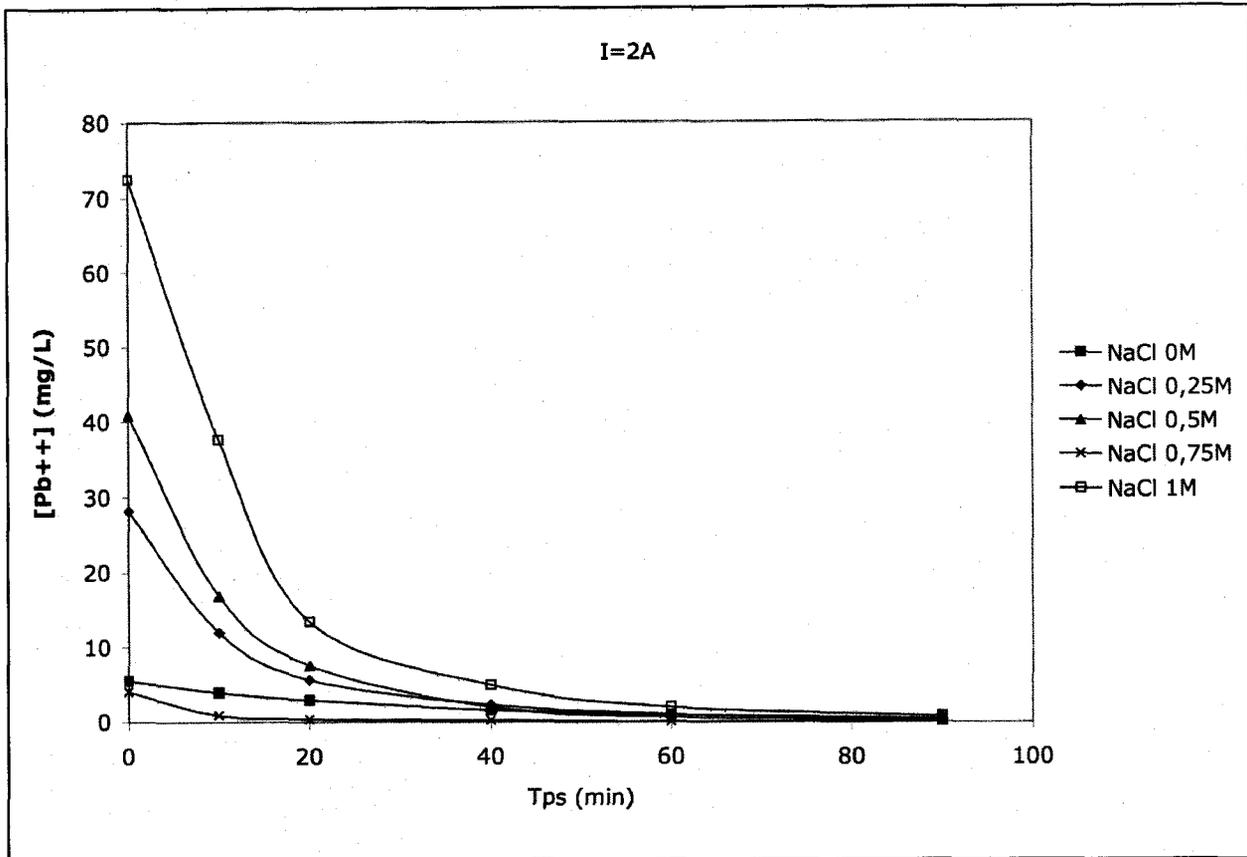


Figure 4.25 Cinétique de solubilisation du Pb sous une intensité de 2A, pour des effluents recueillis après flottation de SNW aux CStdO sous différentes concentrations en NaCl

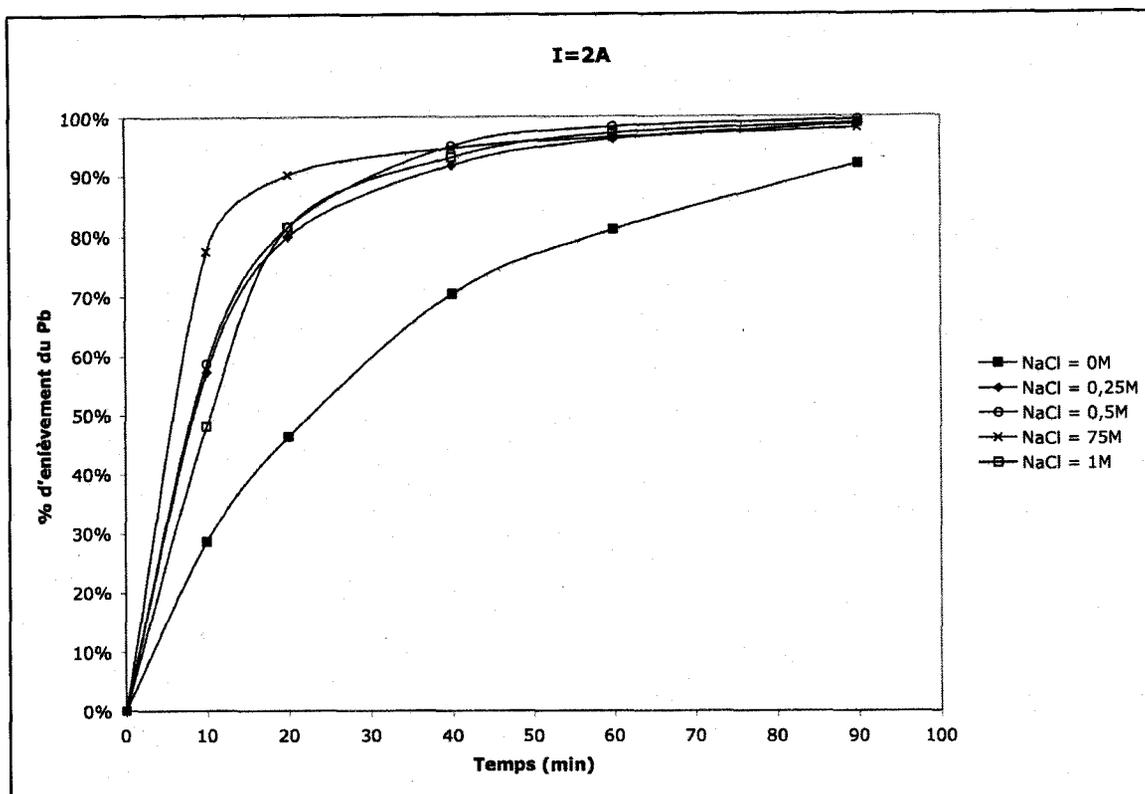


Figure 4.26 Cinétique d'enlèvement du Pb sous une intensité de 2A, pour des effluents recueillis après flottation de SNW aux CStdO sous différentes concentrations en NaCl

Durant le processus d'électrodéposition, un dégagement de Cl_2 s'opère à l'anode. Ainsi, un probable déséquilibre des charges ioniques du milieu, pouvant inhiber l'activité du milieu face à l'enlèvement des contaminants ciblés, a mené au suivi des ions Cl^- avant et après traitement électrochimique. Les résultats relevés ne montrent aucune variation de concentration des Cl^- . Face aux concentrations de NaCl utilisées, la perte de Cl^- au cours de l'électrodéposition est considérée comme négligeable.

4.2.4 Synthèse

L'optimisation du procédé de flottation développé a permis de développer une technologie capable de décontaminer simultanément des sols présentant des contaminations mixtes (de type HAP/Pb). Les conditions de flottation définies comme optimales sont : ST = 10%, [CAS] = 0,2% p/p, [NaCl] = 5,5 M, pH = 3, $t_{\text{flottation}} = 15$ min, $Q_{\text{flottation}} = 3$ L/min, vitesse d'agitation = 1 800 tours/min, T = 20°C. Sous ces conditions, la manipulation du nombre de flottation appliqué (n), permet d'abaisser les teneurs en contaminants à des concentrations acceptables aux yeux de la législation de référence. Ainsi, plus la matrice d'entrée est contaminée, plus l'objectif d'abaissement des seuils de contamination aux seuils réglementaires, nécessite l'addition d'un nombre n croissant de flottations successives. Cette observation peut autrement se traduire par une augmentation des coûts de procédé selon les degrés de contamination de la matrice à traiter.

L'étude de ce même procédé aux conditions optimales définies, a permis, pour chaque type de contaminant, de cerner les compartiments de procédé préférentiels. Ainsi, si les HAP se distribuent totalement au sein des fractions solides de procédé (FM et FS), le Pb est majoritairement présent dans les fractions liquides (FL/R et FMR). Une quantité non négligeable de ce dernier est également concentrée dans les mousses de flottation (FM). Le Na est recouvert au sein des fractions liquides, mais des traces subsistent dans les fractions solides en fin de procédé. Une optimisation des volumes d'eau nécessaires au rinçage du rejet et des mousses est donc à considérer pour les prochains essais, destinés au suivi du procédé en boucles avec re-circulation des eaux de procédé.

Les essais concernant l'électrodéposition du Pb ont démontré que l'augmentation de la concentration en sel et de l'intensité appliquée assure l'amélioration de la cinétique d'enlèvement du Pb. Ainsi pour des essais menés à $[\text{NaCl}] = 1 \text{ M}$, une intensité de 2 A assure un taux d'enlèvement maximal pour une cinétique rapide. Le procédé de flottation aux CoptF utilise $[\text{NaCl}] = 5,5 \text{ M}$ et génère donc des effluents chargés autour de cette concentration. À ces concentrations supérieures à celles étudiées, il est possible de supposer qu'une intensité de 1 A suffit. En absence de sel, l'augmentation de l'intensité implique l'augmentation de la demande d'énergie associée (U). Aux concentrations salines testées, la conductivité ionique et donc électronique du milieu est telle, que l'augmentation d'intensité appliquée est sans effet sur la tension associée. Les mesures de Pb solubilisé et de pH a confirmé la présence des réactions électrochimiques mises en jeu, et validé l'idée de réactions concourantes.

4.3. Optimisation du procédé en boucles

4.3.1 Procédé de flottation/électrodéposition (FE) suivi sur TR23

Au sein de cette section, il est proposé de suivre le procédé retenu à la section précédente sur un cycle de cinq boucles (c'est-à-dire, avec re-circulation des eaux de procédé). Cette phase d'essais s'applique uniquement au traitement de TR23. Le procédé suivi est présenté à la Figure 4.27.

4.3.1.1 Fractions solides de procédé

Aux vues des quantités reportées dans le Tableau 4.9, il apparaît que la masse de mousses recueillies après flottation augmente au fil des boucles alors que la masse de sol reste inchangée. Cette augmentation semble due à une accumulation de NaCl au sein de celles-ci. Les mousses sont rincées par les eaux de procédé recirculées. La charge en NaCl de ces eaux semble trop importante pour pouvoir assurer un bon rinçage des mousses. Cette opération sera donc optimisée par la suite.

Conformément aux résultats obtenus précédemment et comme présenté au Tableau 4.10, la qualité du sol recueilli en fin de procédé de la première boucle satisfait les exigences réglementaires tant pour les HAP que pour le Pb. En revanche, et à l'exception du Pb, il est impossible d'assurer ce même niveau de qualité des sols pour les boucles suivantes. En effet, si la première boucle permet un abattement de 93% des HAP totaux (Tableau 4.11), l'enlèvement calculé pour les boucles suivantes se situe entre 50-78%. La

Figure 4.28 illustre, en termes de solubilisation des contaminants, la non-reproductibilité d'efficacité du procédé au fil des boucles. Le suivi du Na au fil des boucles confirme une

accumulation de sel dans le rejet de fin de procédé (FS) : 1,7, 9,8, 11,7, 25,6 et 27,7 g/kg respectivement pour les boucles 1 à 5, alors que la part de Na initiale est de 0,4 g/kg. Une optimisation de l'étape de rinçage du sol en fin de procédé est donc indispensable.

L'étude de la qualité des mousses générées montre, comme présenté à la Figure 4.30, que si la concentration en HAP total diminue au fil des boucles, la masse flottée augmente. Le suivi de la quantité de HAP en mg flottés montre que celle-ci ne varie pas ou peu au fil des boucles 1 à 4, assurant une moyenne de 101 ± 15 mg de HAP totaux flottés. En cinquième boucle, cette quantité diminue à 61 mg. Le suivi du Na au sein des mousses montre que la concentration de sel flotté augmente au fil des boucles : 30,0, 39,3, 28,4 et 51,6 g/kg respectivement pour les boucles 2 à 5. Ainsi, du fait de l'excès de sel en présence, il est probable que le surfactant s'engage dans la flottation du sel insoluble plutôt que dans celle des HAP.

Le résidu métallique issu du traitement chimique (EDR) est produit à hauteur de 6 g/kg de sol sec traité, avec un dépôt électrolytique de Pb de 1,4 Kg par tonne de résidus et présente une concentration de 91 000 mg Pb par Kg de résidu produit. Les teneurs en Na du résidu métallique est de 125 et 202 mg/kg respectivement pour les boucles 1 et 3.

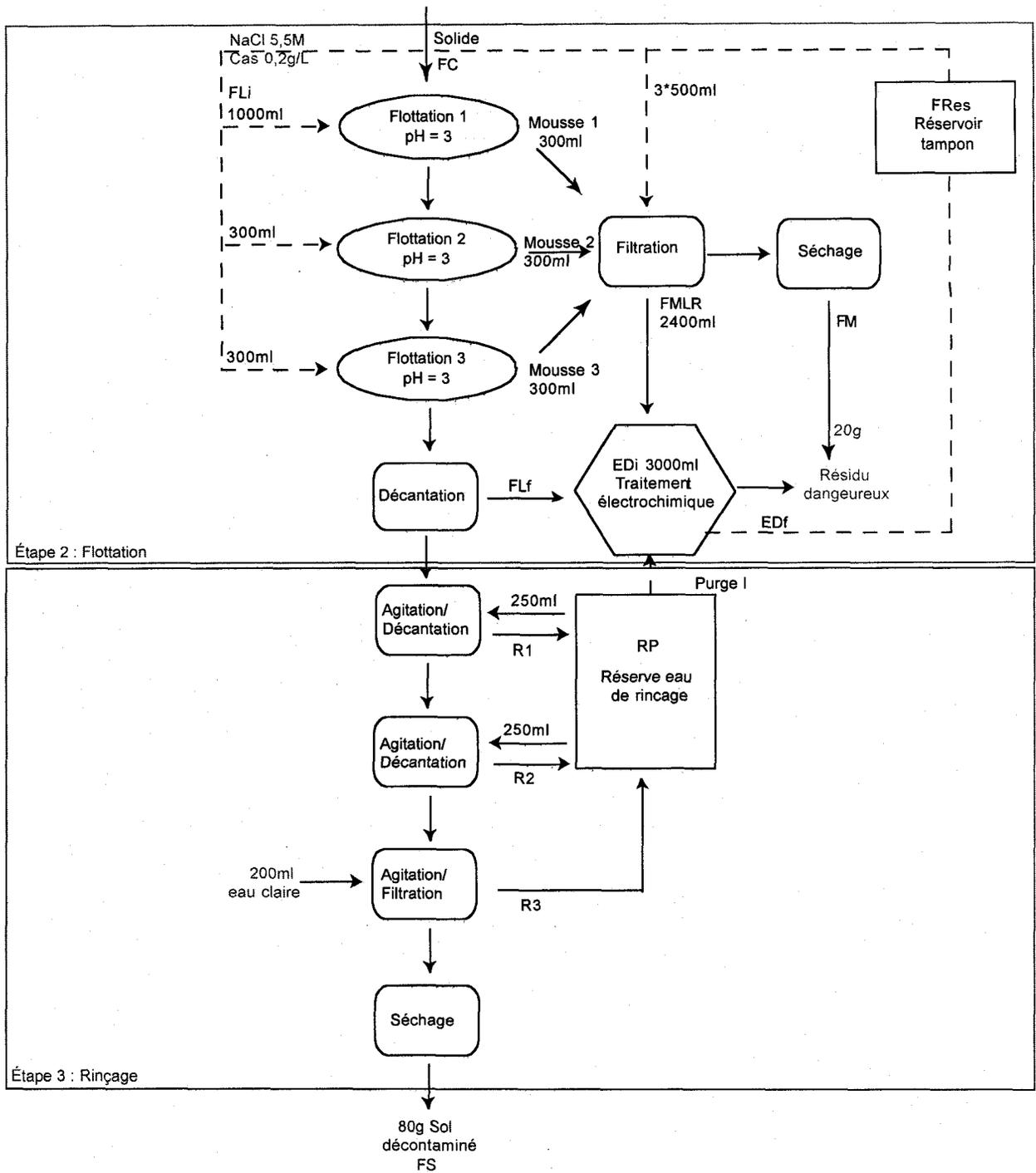


Figure 4.27 Schéma de procédé (FE) suivi en boucle sur TR23

Tableau 4.9 Bilan massique du procédé (FE) au fil des boucles sur TR23

Bilan	Paramètres	Boucles					Moyenne
		1	2	3	4	5	
Intrants	NaCl (g)	520	400	350	200	125	319
	Surfactant (g)	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
	H ₂ SO ₄ (mL)	9	10	9	9,5	9	9,3
	P-E10 (mL)	5	7,5	5	5	5	5,5
	FC (g)	100	100	100	100	100	100
	Fli1 (mL)	950	950	950	950	950	950
	Fli2 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli3 (mL)	300	300	300	300	300	300
Intermédiaires	FLf (mL)	440	350	360	360	450	392
	FMR (mL)	1 820	2 190	2 210	2 230	2 110	2 110
	Edi (mL)	3 000	2 800	3 000	3 000	3 000	2 960
Extrants	FS (g)	62,6	64	61,9	60,2	70,7	63,9
	FM (g)	25,2	41,8	52,2	57,5	53,2	46
	EDR (g)	0,6	0,8	0	1,3	2,5	1,1
	Edf (mL)	2 900	2 780	2 900	2 930	3 120	2 930
	RP (mL)	750	1 040	960	800	820	870
Intrant solide	FC	100	100	100	100	100	100
Extrant solide	FS+FM+EDR	88,4	106,6	114,1	119	126,4	110,9
Rapport (%)	-	88%	107%	114%	119%	126%	111%

Tableau 4.10 Caractéristiques de TR23 avant et après traitement (FE) par flottation et des mousses générées (mg/kg sec)

Types	Boucle	Masse sèche (g)	HAP ^a										Pb ^a	pH ^a
			PHE	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	IND	DBA	PER		
FC	Moyenne	98,6	188	224	172	97,6	106	168	62,0	63,6	13,8	49,0	1 440	8,18
	Écart-type	0	13	11	8	3,4	6	11	9,2	3,0	0,5	2,4	55	0,04
	CV	0%	7%	5%	5%	3%	5%	7%	15%	5%	3%	5%	4%	1%
	Nb	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
FS	1	62,6	20,0	21,0	16,0	9,1	9,8	16,0	7,7	5,9	1,3	4,7	340	7,3
	2	64,0	160	170	130	70,0	75,0	120	61,0	45,0	9,6	35,0	270	7,1
	3	61,9	94,0	100	74,0	40,0	43,0	68,0	34,0	25,0	5,2	19,0	280	7,4
	4	60,2	75,0	82,0	61,0	32,0	35,0	55,0	27,0	20,0	4,3	15,0	270	7,3
	5	70,7	110	120	87,0	47,0	50,0	80,0	40,0	29,0	6,0	22,0	290	7,3
FM	1	25,2	590	680	520	260	270	400	210	150	36,0	120	680	6,7
	2	41,8	300	370	270	160	170	270	130	99,0	24,0	75,0	370	6,2
	3	52,2	330	420	310	170	180	300	150	110	25,0	82,0	290	6,2
	4	57,5	280	350	260	150	170	270	130	98,0	23,0	75,0	600	6,4
	5	53,2	180	230	170	98,0	11,0	170	84,0	62,0	14,0	48,0	520	6,5

a (Bodycote, Québec, QC)

Tableau 4.11 Abattements (%) calculés pour chaque boucle sur la qualité du rejet (FS) issus de flottations sur TR23

Boucles	PHE	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	Pb
1	93	94	94	94	94	94	92	94	94	94	85
2	45	51	51	54	54	54	36	54	55	54	88
3	69	72	73	74	75	75	66	75	76	76	88
4	76	78	78	80	80	80	74	81	81	81	89
5	58	62	64	66	66	66	54	67	69	68	86

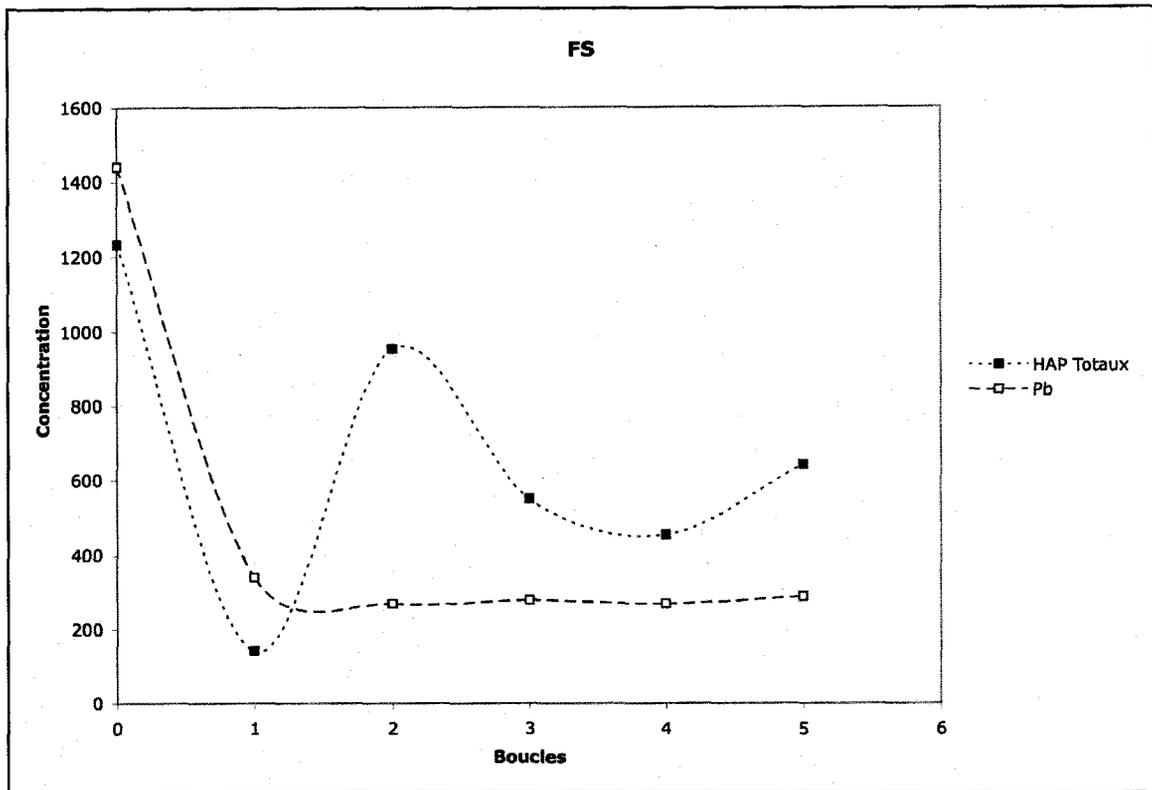


Figure 4.28 Évolution de la qualité du rejet < 2 mm (FS) au fil des boucles

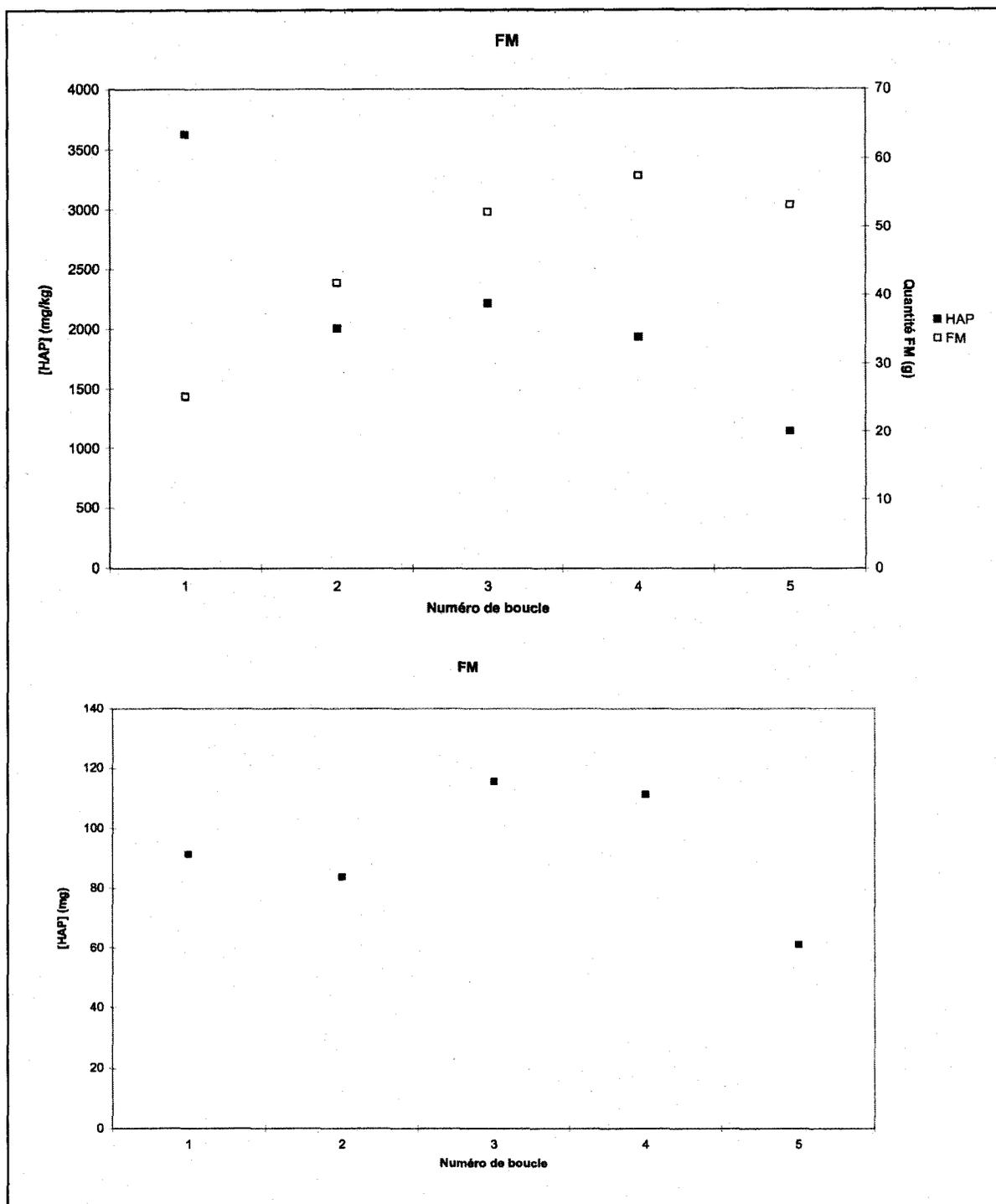


Figure 4.29 Suivi de la concentration en mg/kg et de la quantité en mg de Σ HAP au sein des mousses et de la quantité de mousses collectées au fil des boucles

4.3.1.2 Eaux de procédé

Deux échantillons d'eau de procédé en cinquième boucle en entrée et sortie de traitement électrochimique ont été analysés par Bodycote. Ainsi il est possible d'abaisser la concentration en Pb des eaux collectées en entrée d'électrodéposition de 41 à 4,6 mg/L, soit un enlèvement de 89% au sein du traitement électrochimique.

Le suivi du Na au fil des boucles, pour les eaux issues de l'étape de flottation (FLf, FMLR et EDf), est présenté à la Figure 4.30. L'accumulation du Na dans les eaux de rinçage des mousses (FMLR) au fil des boucles est visible et se répercute au sein des eaux d'électrodéposition (EDf). À l'inverse, aucune augmentation de concentration de l'élément n'est notée au sein des eaux de lavage en fin de flottation (FLf). L'excès de NaCl évalué dans la section précédente, d'après le Tableau 4.9, n'apparaît pas dans les analyses de cette fraction. Cette observation s'explique de par les degrés de saturation en NaCl des solutions. En effet, la solubilité du sel dans l'eau pure à 25°C est de 359 g/L (6,1 M), soit une concentration en Na de 141 g/L. La concentration mesurée dans les échantillons FLf est de 120 ± 3 g/L sur l'ensemble des cinq boucles et semble bien correspondre à la limite de solubilité du sel dans le milieu réactionnel considéré (eau/surfactant/pH3/TR23). Ainsi, l'échantillonnage de solutions saturées ne peut refléter l'état réel du milieu, une partie du sel étant sous forme solide particulaire mélangée au sol (donc non échantillonnée).

La Figure 4.31 présente l'évolution des concentrations en NaCl au fil des boucles, calculées d'après les quantités de NaCl introduites et les volumes re-circulés et/ou ajoutés. Il apparaît très clairement, dès la boucle 2, que les quantités de sel introduites sont trop importantes.

Les concentrations en Na relevées pour FMLR et EDf, respectivement en boucles 4 et 5, montrent que ces effluents atteignent un niveau de saturation en NaCl : 280 et 285 g/L. Les eaux de réserve RP issues du rinçage de sol montrent que la concentration en Na se stabilise à partir de la boucle 3 autour de 95 g/L. Ainsi, si la solution n'est pas saturée en sel du fait du rinçage à l'eau claire opéré en troisième rinçage, elle reste proche des valeurs de FMLR et EDf.

Le suivi de la qualité des eaux de rinçage du rejet au fil des boucles est présenté au Tableau 4.12. La quantité de sel rincé, lors du rinçage de sol, semble se stabiliser autour de la boucle 3 et confirme ainsi l'idée que l'excès de sel introduit est flotté et donc accumulé au sein des eaux de rinçage des mousses et des mousses elles-mêmes. Les premiers et deuxièmes rinçages sont effectués par recirculation des eaux de rinçage, qui semblent atteindre une saturation en sel autour de la troisième boucle. Le troisième rinçage est effectué à l'eau claire pour chaque boucle et la concentration en Na augmente jusqu'à des valeurs proches de la saturation à partir de la boucle 3. Ces résultats confirment ceux concernant le rejet de flottation (FS), pour lesquelles la concentration en Na augmente de façon considérable aux boucles 4 et 5. Ainsi, il semble, aux quantités de sels opérées dans ces essais, que l'excès de sel présent dans le rejet de flottation en boucle 3, suffise pour saturer les 200 mL d'eau claire introduits. Aussi, les volumes de rinçage du rejet doivent être considérés dans les essais suivants au même titre que les quantités de NaCl.

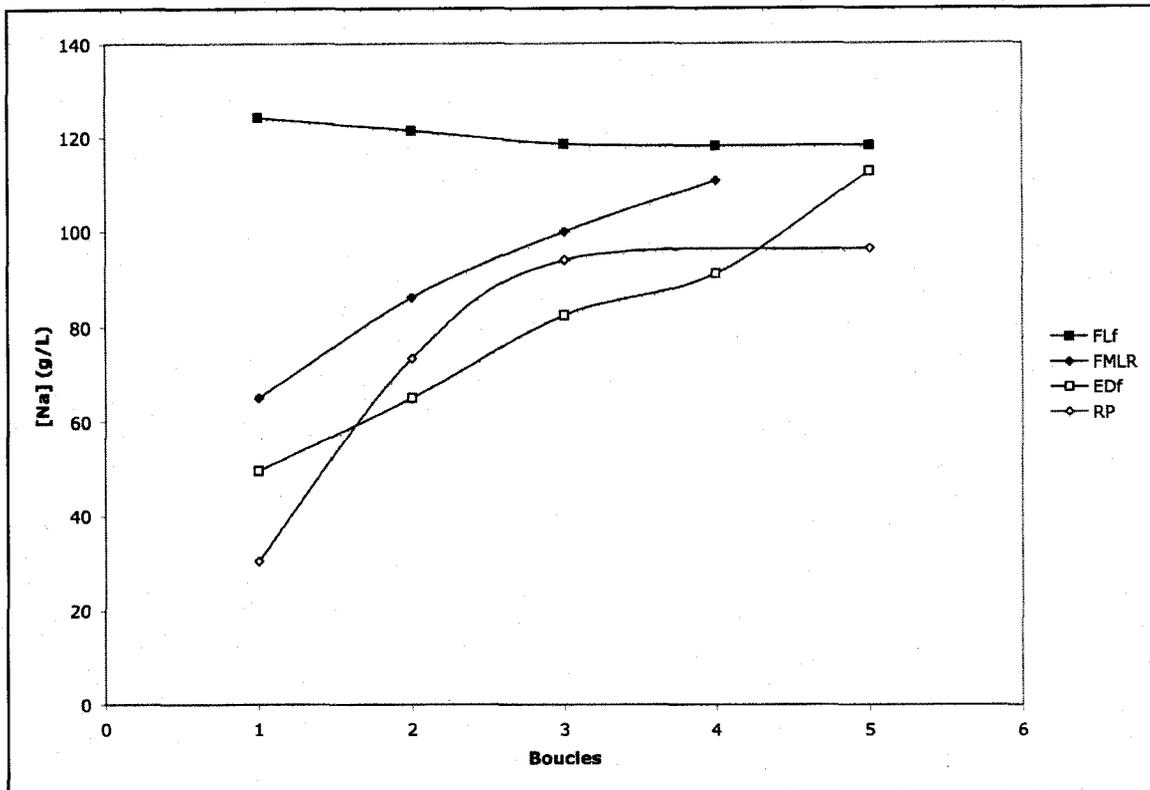


Figure 4.30 Évolution de la concentration de Na au sein des effluents de flottation (FLf, FMLR et Edf) et des effluents de rinçage de sol (RP) au fil des boucles menées en flottation sur TR23

FLf = Eaux de lavage en sortie de flottation

FMLR = eaux interstitielles combinées aux eaux de rinçage des mousses

Edf = Eaux en sortie de traitement électrochimique

RP = Eaux de la réserve des eaux de rinçage de sol

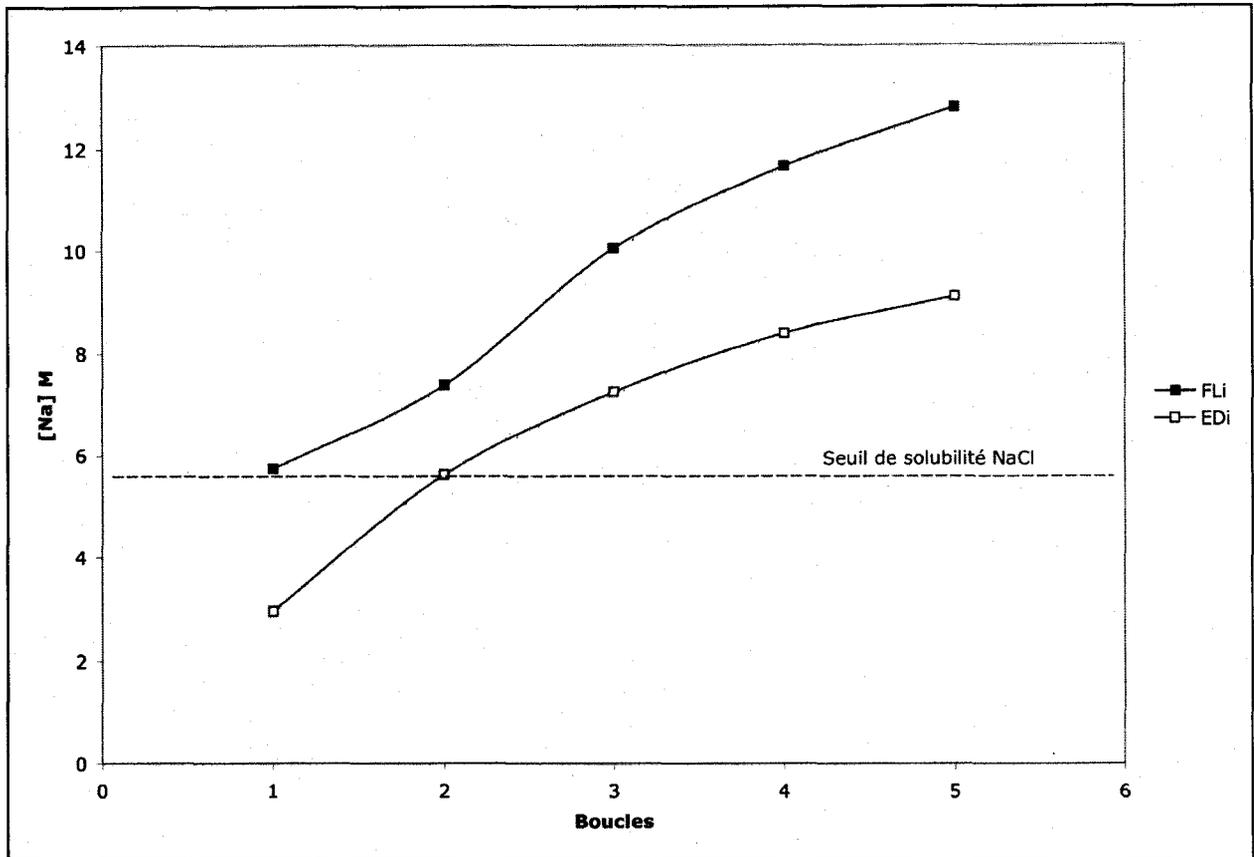


Figure 4.31 Concentration en Na des eaux FLI et EDI, évaluées d'après les quantités de NaCl introduites et des volumes opérés

Tableau 4.12 Évolution de la concentration (g/L) de Na au sein des effluents de rinçage de sol (R1, R2, R3 et RP) au fil des boucles menées sur TR23

Effluents	Boucles				
	1	2	3	4	5
R1	57,4	99,9	115	107	142
R2	22,1	96,7	130	94,3	124
R3	7,58	46,4	98,8	85,5	67,2
RP	30,6	73,5	94,1	-	96,5

4.3.1.3 Discussion

La qualité du sol recueilli en fin de procédé de la première boucle satisfait les exigences réglementaires tant pour les HAP que pour le Pb. En revanche, et à l'exception du Pb, il est impossible d'assurer ce même niveau de qualité des sols pour les boucles suivantes. En effet, si la première boucle permet un abattement de 93% des HAP totaux, l'enlèvement calculé pour les boucles suivantes se situe entre 50 et 78%.

Une remarque importante sur les essais réalisés concerne les quantités trop importantes de NaCl introduites en tête de flottation, qui plaçait le système au-delà des 5,5M prévus aux CStdF. et donc au delà du seuil de solubilité de NaCl dans le milieu. L'excès de sel est ainsi, préférentiellement flotté au sein des mousses, augmentant de ce fait les masses flottées et diminuant l'efficacité du procédé. La part de Na mesurée dans le rejet de flottation et dans les mousses augmente au fil des boucles. La charge en sel est telle que les volumes opérés pour le rinçage du rejet et des mousses sont insuffisants pour parfaitement « rincer » ces fractions.

Pour optimiser le procédé dans les prochains essais, il est proposé de :

- Ré-évaluer les quantités de NaCl introduites en tête de flottation ;
- Augmenter les volumes de rinçage R1, R2, R3 et FMR ;
- Introduire une étape de rinçage à l'eau claire des mousses.

4.3.2 Procédé intégral (AFE) sur TR29

Au sein de cette section, il est proposé de suivre le procédé retenu à la section 2 de la partie résultats, sur un cycle de cinq boucles (c'est-à-dire, avec recirculation des eaux de procédé). Cette phase d'essais s'applique uniquement au traitement de TR29 et applique une série de six flottations successives. Le procédé suivi est présenté à la Figure 4.32. Les eaux de lavage et de rinçage de mousses, ainsi que les eaux de lavage du sol, respectivement FML, FMR et FLf sont échantillonnées de façon distinctes, avant d'être mélangées et introduites en traitement électrochimiques. Le Tableau 4.13 présente les quantités introduites à chaque boucle (en g pour les solides et mL pour les liquides).

4.3.2.1 Etape d'attrition

Bien qu'une forte diminution de la concentration en plomb soit observée entre entrée et sortie de l'étape d'attrition, la fraction supérieure à 2 mm (AS) ne répond pas aux exigences réglementaires. En effet, comme présenté au Tableau 4.14, cette fraction, englobée dans une couche de fines particules, reste très contaminée en HAP.

La phase d'attrition demande donc à être optimisée dans de futurs essais. Il est envisagé de multiplier les séquences et le mode d'attrition, de manière à décoller les fines fractions adsorbées aux fractions supérieures à 2 mm.

4.3.2.2 Etape de flottation et de rinçage

4.3.2.2.1 Fractions solides

Comme présenté au Tableau 4.14, le rejet (FS) satisfait les exigences réglementaires, en fin de première boucle, pour l'ensemble des HAP suivis, soient des abattements de 90% des HAP totaux et 95% du Pb sur l'étape de flottation. En revanche, il est impossible d'assurer ce même niveau de qualité pour les boucles suivantes. En effet, si la première boucle permet un abattement de 90% des HAP totaux, l'enlèvement calculé pour les boucles suivantes se situe entre 32 et 64% (Tableau 4.15) et ne permet pas d'atteindre les objectifs réglementaires. L'abattement du Pb diminue de 95 à 85% entre les boucles 1 et 5 pour la seule étape de flottation.

La part de Na détectée dans le rejet (FS) reste très faible au fil des boucles : 0,7, 0,7, 0,8, 1,1 et 1,7 g/kg respectivement pour les boucles 1 à 5, laissant supposer un bon rinçage de cette fraction, aux volumes opérés (Tableau 4.14). Ce même élément au sein des mousses (FM) révèle un bien meilleur contrôle des volumes et modes de rinçage des mousses, en comparaison aux essais réalisés précédemment sur TR23, avec des teneurs à hauteur de 5,9, 10,4, 42,3, 14,2 et 17,2 g/kg, respectivement pour les mêmes boucles.

Le procédé, tel qu'opéré, et comme présenté au Tableau 4.16, ne saurait être validé. Le bilan matière du système rapporte, qu'à ce stade, seul 47% de la masse initiale de sol

introduite en tête de procédé, se retrouve décontaminée en fin de traitement. 39% de cette même masse initiale, comprenant les mousses de flottation (FM) et la fraction de sol supérieure à 2 mm (AS), reste trop contaminés en HAP et se verrait destinée à l'enfouissement en centre technique. Le sol en fin de traitement contient 6% des HAP et 3% du plomb initialement présent, et satisfait les exigences réglementaires, en fin de boucle 1. Le recouvrement de matière à 84% reflète de la possible dissolution de matière minérale au cours du traitement, mais est également du à l'échelle de manipulation du laboratoire, qui induit des pertes survenant lors des maintes étapes de séparation.

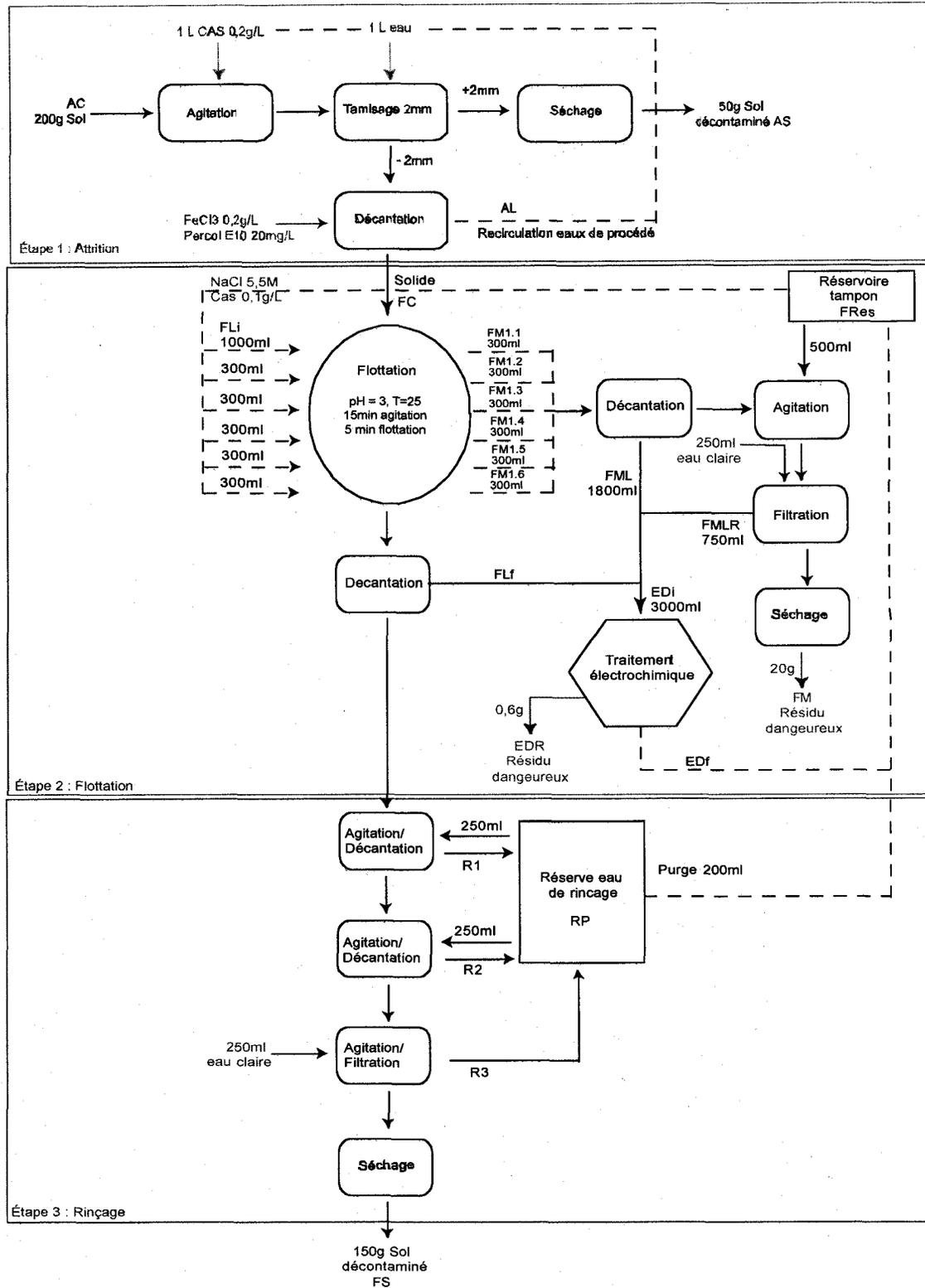


Figure 4.32 Schéma de procédé (AFE) appliqué à TR29

Tableau 4.13 Bilan massique du procédé au fil des traitements (AFE) sur TR29

Bilan	Échantillons	Boucles					Moyenne
		1	2	3	4	5	
Intrants	AC (g)	190	190	190	190	190	200
	NaCl (g)	820	300	200	125	125	314
	Cas (g)	0,52	0,5	0,36	0,28	0,26	0,38
	ALi (mL)	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000
	H ₂ SO ₄ (mL)	2,5	3,5	3	3	2	2,8
	P-E10 (mL)	50	86	60	50	53	60
	FeCl ₃ (mL)	-	-	0,8	0,6	0,6	0,7
Intermédiaires	FC (g)	100	100	100	100	100	100
	Fli1 (mL)	950	950	950	950	950	950
	Fli2 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli3 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli4 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli5 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli6 (mL)	300	300	300	300	300	300
	FLf (mL)	650	810	650	640	530	656
	FML	1 660	1 500	1 500	1 600	1 600	1 570
	FMR (mL)	900	920	1 100	960	1 000	976
	Edi (mL)	3 130	3 160	3 060	3 120	3 020	3 100
Extrants	AS (g)	50,9	50,9	50,9	50,9	50,9	50,9
	FS (g)	59	60,8	61,9	59,6	63	60,9
	FM (g)	18,3	15,4	19	17,5	16,8	17,4
	EDR (g)	1,3	1,5	2,1	2,3	2,5	1,9
	Edf (mL)	3 040	3 120	3 000	3 040	2 980	3 040
	RP (mL)	780	1 100	1 380	1 600	1 870	1 350
	Alf (mL)	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000
Intrant solide	AC _{calculé} (g) *	132	132	132	132	132	132
	FS+FM+EDR (g)	130	129	134	130	133	131
Extrant solide							
Rapport (%)	-	98%	97%	101%	99%	101%	99%

*AC_{calculé} représente la part de sol introduite en tête de procédé pour répondre aux conditions de flottation appliquées (d=10%). Une quantité AC>AC_{calculé} est en fait introduite afin d'assurer l'échantillonnage de la matrice en entrée de flottation.

Tableau 4.14 Caractéristiques des fractions solides avant et après traitement (AFE) sur TR29

Étapes de procédé	Types	Boucles	Masse (g)	HAP ^a (mg/kg sec)	Pb ^a (mg/kg sec)	Na (g/kg sec)	pH ^a
Attrition	AC	Moyenne	193	2 860	498	-	8,4
		Écart-type	0	469	40	-	0,0
		CV	0%	16%	8%	-	0%
		Nb	5	5	5	-	5
		AS	1	50,9	3 190	47	-
		2	50,9	5 480	150	-	8,8
		3	50,9	2 200	170	-	8,6
		4	50,9	2 980	120	-	8,5
		5	50,9	4 110	170	-	8,6
	Flotation	FC	Moyenne	97	2 900	452	0,4
Écart-type			0	190	42,7	0,1	0,0
CV			0%	7%	9%	12%	0%
Nb			5	5	5	5	5
FS			1	59,0	402	33	0,7
		2	60,8	1 820	54	0,7	8,6
		3	61,9	2 060	80	0,8	7,2
		4	59,6	2 840	96	1,1	8,5
		5	63,0	1 420	89	1,7	8,0
FM		1	18,3	10 400	530	5,9	8,4
		2	15,4	7 300	640	10,4	6,5
		3	19,0	3 820	530	42,3	5,4
		4	17,5	6 750	590	14,2	6,0
		5	16,8	6 820	610	17,2	5,4

a (Bodycote, Québec, QC)

Tableau 4.15 Abattements (%) des HAP et du Pb pour l'étape de flottation au fil des boucles sur TR29

Boucles	Flottation	
	Σ HAP	Pb
1	90	95
2	56	92
3	49	87
4	32	85
5	64	86

Tableau 4.16 Bilan matière des différentes fractions de procédé (AFE)

	Masse (g)	HAP (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Sol en entrée de procédé (AC)	193	2 860	498
Sol > 2 mm (AS)	51	3 590	152
Sol < 2 mm (FS)	86	402	33
Concentré de flottation (FM)	25	10 420	530
% de récupération	84%	86%	25%
% décontaminé	45%	6%	3%
% pour enfouissement*	39%	80%	22%

* Cette valeur comprend les fractions AS et FM qui dans les conditions opérées restent contaminées en HAP

4.3.2.2.2 Eaux de procédé

Les teneurs en Na mesurées dans les eaux de lavage en début et fin de flottation (FLi et FLf), ainsi que dans les eaux des mousses (FML), montrent un bon maintien de la concentration en sel au fil des boucles au sein de la cellule de flottation (Tableau 4.17). Cette même concentration au sein des eaux de rinçage des mousses (FMR) augmente entre les boucles 1 et 2 et se stabilise ensuite en deçà du seuil de saturation, confirmant l'idée du bon contrôle des teneurs en sel.

Cette hypothèse est validée par l'observation des teneurs en Na (et donc en sel) au sein des eaux de rinçage de sol après flottation. Cette étape est effectuée par 2 rinçages par 250 mL d'eaux re-circulée (RP) et un troisième rinçage de 250 mL à l'eau claire (R3). Le suivi de R3 montre que la part de sel solubilisée lors du dernier rinçage à l'eau claire reste très faible au fil des boucles. Il n'existe donc aucune accumulation de sel dans le rejet de flottation (FS). Il en va de même pour l'évolution de cette même concentration au sein des eaux RP.

Tableau 4.17 Concentration (g/L) en Na des fractions liquides du procédé (AFE)

Fractions	Boucles				
	1	2	3	4	5
Fli	130	123	126	120	125
FLf	126	122	112	124	120
FML	124	113	128	112	131
FMR	23	78	88	86	85
FRes	98	99	113	103	113
R3	-	20	9	9	15
RP	-	45	54	57	-

4.3.2.3 Discussion

Les résultats présentés pour l'étape d'attrition montrent que celle-ci ne décontamine en rien le sol introduit puisque les teneurs en HAP restent très proches en entrée et en sortie de traitement. À ce stade, cette étape s'apparente plus à une étape de séparation à 2 mm, qu'à une étape de traitement véritable. TR29, très riche en matière organique, se présente sous forme d'agglomérats de fines particules, très contaminées en HAP, sur des fractions plus grossières. Aux volumes et concentrations de CAS opérés, il ne semble pas improbable que la phase aqueuse soit saturée de matière en suspension. Ainsi, il est proposé d'optimiser cette étape en multipliant les étapes d'attrition, tout en re-circulant les eaux de lavage.

Le bilan des quantités de sel au sein du procédé laisse transparaître une assez bonne gestion des volumes de rinçage opérés sur les fractions de sol en fin de procédé (FS) et les mousses de flottation (FM). Bien que des traces surviennent dans le sol en fin de procédé, ces quantités restent tout de même minimales. Les quantités de sel (de sodium) relevées au sein des FM est elle plus conséquente (jusqu'à 17,2 g/kg en

5). Cette étape pourrait être optimisée, du fait des coûts associés. En effet, il est important de limiter la masse de cette fraction, destinée à l'enfouissement en centre technique ou à l'incinération. Les accumulations de sel dans cette fraction ont des répercussions économiques sur le coût de procédé.

Une hypothèse est émise quant à l'explication de l'abaissement d'efficacité du procédé au fil des boucles : la possible invocation de molécules de CAS dans la solubilisation de masse particulaire sous forme de matière dissoute, limiterait la part de macromolécules disponibles en solution pour la solubilisation et la flottation des HAP, et de ce fait diminuerait l'efficacité de l'étape de flottation. C'est pourquoi il est proposé d'appliquer un nombre de flottations successives supérieur de 2 flottations, au nombre optimal évalué lors des essais préliminaires. Par exemple, pour TR23 pour lequel $n_{opt} = 3$ (n_{opt} est le nombre de flottations successives à appliquer pour obtenir un abaissement des contaminants jusqu'à respect des seuils réglementaires), il serait proposé d'appliquer un nombre $n_{eff} = 5$ ($n_{eff} = n_{opt} + 2$) de flottations successives sur le même échantillon de sol pour les boucles successives à la première. Pour TR29, $n_{opt} = 6$, il faudrait aller jusqu'à 8 flottations successives pour supposer décontaminer le matériel. Si l'hypothèse est vérifiée, une optimisation du procédé au fil des boucles par augmentation du nombre d'étapes de flottations, ne pourrait être considérée comme valable, du fait des répercussions économiques associées sur le coût de procédé. Toutefois, il reste important, dans le cadre de cette étude, de cerner les causes de la non reproductibilité d'efficacité du procédé au fil des boucles.

Ainsi, il est proposé de poursuivre un essai en boucle supplémentaire sur TR23, en optimisant la phase d'attrition par répétition de cette étape, et la phase de flottation en appliquant des nombres de flottations successives $n=3$ en boucle 1, et $n=5$ pour les boucles suivantes.

4.3.3 Suivi du procédé intégral (AFE) en boucles sur TR23

Au sein de cette section, il est proposé de suivre, comme précédemment le procédé en boucle. Cette phase d'essais s'applique au traitement de TR23. Le procédé suivi est présenté à la Figure 4.33. Le Tableau 4.18 présente les quantités introduites à chaque boucle (en g pour les solides et mL pour les liquides). Si la première boucle applique une succession de trois flottations, les boucles suivantes appliquent cinq flottations successives.

4.3.3.1 Fractions solides

Aux vues des résultats (AS) présentés aux Tableau 4.19 et Figure 4.34, une nette optimisation de la phase d'attrition apparaît, puisque si cette fraction, supérieure à 2 mm, n'est pas toujours amenée en deçà des LR, les teneurs en HAP restent très proches de ces limites, et ce au fil des boucles. Comparativement, l'efficacité de l'étape de flottation ne se répète pas au fil des boucles 3,4 et 5, au regard des teneurs en HAP au sein de FS, bien supérieur aux LR sur ces boucles. Pour le plomb, les deux fractions de sol AS et FS sont décontaminées en fin de procédé, respectivement à 520 et 409 mg/kg. Des traces de sel semblent survenir au sein de la fraction inférieure à 2 mm en fin de procédé qui présente des concentrations en Na environ deux fois supérieures à

celles d'entrée. Le Tableau 4.20 présente les abattements des HAP totaux et du plomb, calculés sur la fraction de sol FS pour la seule étape de flottation. Ainsi, si l'enlèvement du plomb reste constant 79% et 84% respectivement aux boucles 1 et 5, l'abattement des teneurs en HAP diminue de 91% à 54% pour ces mêmes boucles. L'efficacité de procédé quant à l'enlèvement des HAP assure un enlèvement de 90% en 2^{ème} boucle.

Si la concentration en Pb au sein des mousses de flottation (FM) reste quasi-constante au fil des boucles, la teneur en HAP diminue considérablement pour ces mêmes boucles, reflétant la non efficacité de l'étape de flottation quant à l'enlèvement de ces derniers. Les concentrations en sodium, indiquent, également, une non négligeable accumulation de sel dans cette fraction, la teneur en Na passant de 4,6 à 17,2 g/kg respectivement des boucles 1 à 5, pour une concentration initiale de 0,8 mg/kg en entrée de flottation.

Le Tableau 4.21 présente les résultats obtenus pour les HAP et le Pb en boucle 1 : le taux de récupération de matière est estimé à 90%, avec 78% de matériel décontaminé, 13% de déchet ultime, destiné à l'enfouissement ou l'incinération, et 0,3% sous forme de dépôt métallique revalorisable par l'industrie. La part de contaminant présent dans le sol décontaminé en fin de procédé (AS+FS) contient respectivement 9% et 31% des HAP et du plomb initialement présent dans le sol en tête de procédé (AC). Le procédé engendre la production d'un déchet ultime, à hauteur de 13% massique, issu des mousses de flottation (FM), dans lequel respectivement 67% et 9% des HAP et du Pb introduit sont concentrés. La revalorisation des concentrés de Pb peut-être considérée économiquement intéressante à partir d'une teneur d'environ 5% mais des discussions devront être entreprises avec une fonderie de Pb.

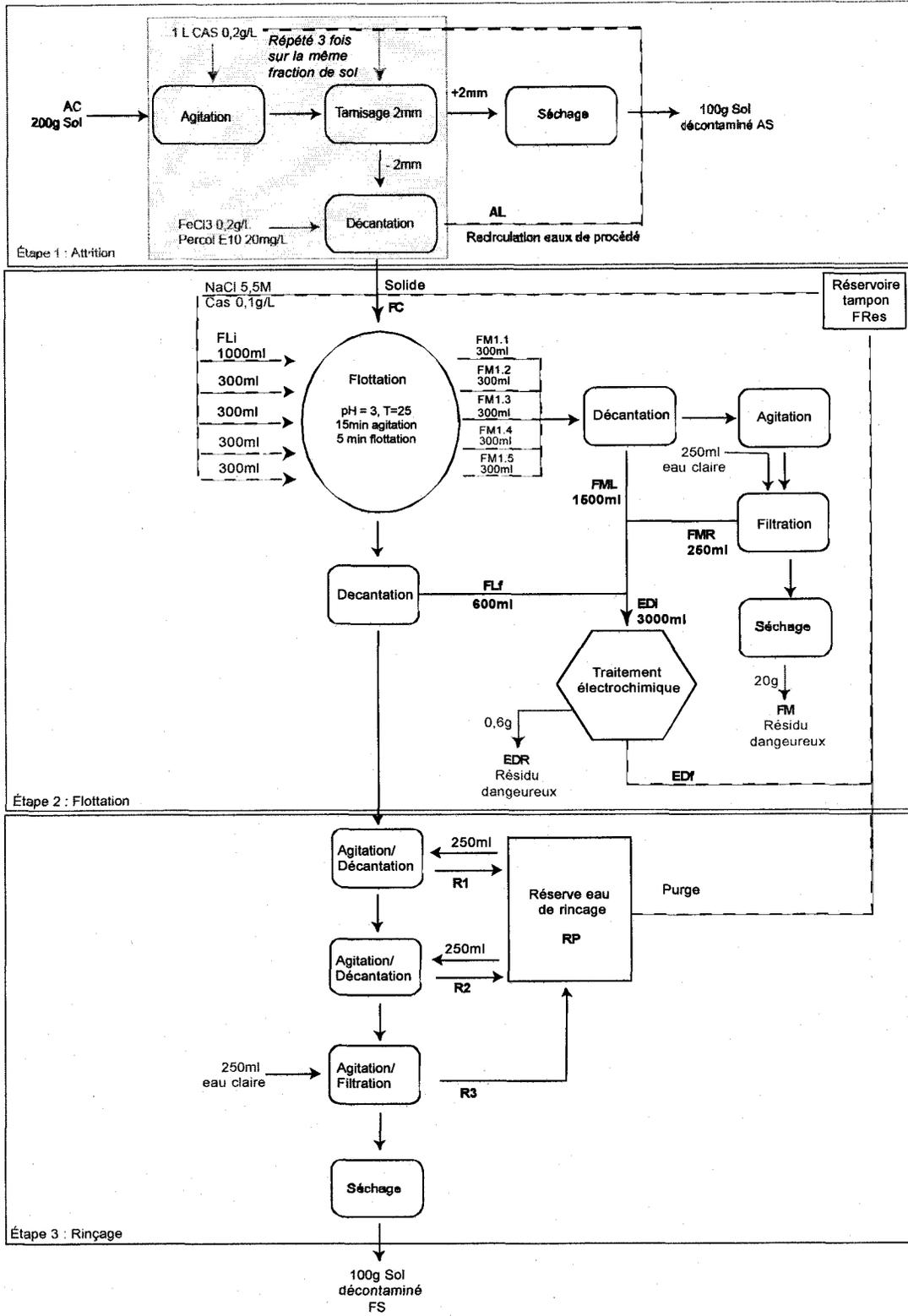


Figure 4.33 Schéma de procédé (AFE) appliqué à TR23

Tableau 4.18 Bilan massique du procédé au fil des traitements (AFE) sur TR23

Bilan	Identifiant	Boucles					Moyenne
		1	2	3	4	5	
Intrants	AC (g)	186	186	186	186	186	186
	NaCl (g)	520	180	120	80	50	190
	Cas (g)	0,3	0,2	0,06	0,1	0,1	0,152
	H2SO4 (mL)	10	9,5	9	9	9	9,3
	P-E10 (1g/L) (mL)	28	53	37	35	32	37
Intermediaires	FC (g)	100	100	100	100	100	100
	Fli1 (mL)	950	950	950	950	950	950
	Fli2 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli3 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli4 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli5 (mL)	300	300	300	300	300	300
	FLf (mL)	580	600	540	630	540	578
	FML	780	1 000	1 500	1 200	1 000	1 096
	FMR (mL)	525	830	250	620	900	625
	EDi (mL)	1 620 (+180)	1 600 (+790)	1 600 (+650)	1 600 (+850)	1 600 (+840)	-
Extrants	AS (g)	75,4	75,4	75,4	75,4	75,4	75,4
	FS (g)	60,6	58,3	59,3	57,5	59,6	59,1
	FM (g)	25,3	37,8	44,8	38,4	45,3	38,3
	EDR (g)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	EDf (mL)	1 620	1 600	1 580	1 600	1 580	1 600
	FRes	1 740	2 300	2 300	2 300	2 300	2 190
	RP (mL)	1 120	9 50	1 020	1 220	1 620	1 186
Intrant solide	ACcalculé	175	175	175	175	175	175
Extrant solide	FS+FM+EDR	162	172	180	172	181	173
Rapport (%)	-	93%	98%	102%	97%	101%	98%

Tableau 4.19 Caractéristiques des fractions solides avant et après traitement (AFE) sur TR23

Étapes de procédé	Types	Boucles	Masse (g)	HAP (mg/kg sec)	Pb (mg/kg sec)	Na (g/kg sec)
Attrition	AC	Moyenne	200	906	1 260	598
		Écart-type	0	188	84	26
		CV	0%	21%	7%	4%
		Nb	5	4	3	3
		1	86,6	4	520	-
	AS	2	106	528	-	-
		3	91,5	290	-	-
		4	94,6	324	-	-
		5	99,4	323	-	-
		Flotation	FC	Moyenne	100	1 709
Écart-type	0			110	63	0,1
CV	0%			6%	4%	11%
Nb	5			4	4	4
1	60,6			268	486	1,7
FS	2		58,3	293	381	1,9
	3		59,3	1 470	362	1,2
	4		57,5	1 064	423	1,2
	5		59,6	1 310	391	1,1
	FM		1	25,3	4 880	928
2			37,8	3 360	555	6,6
3			44,8	1 760	437	13,4
4			38,4	2 220	722	17,9
5			45,3	1 880	610	17,2

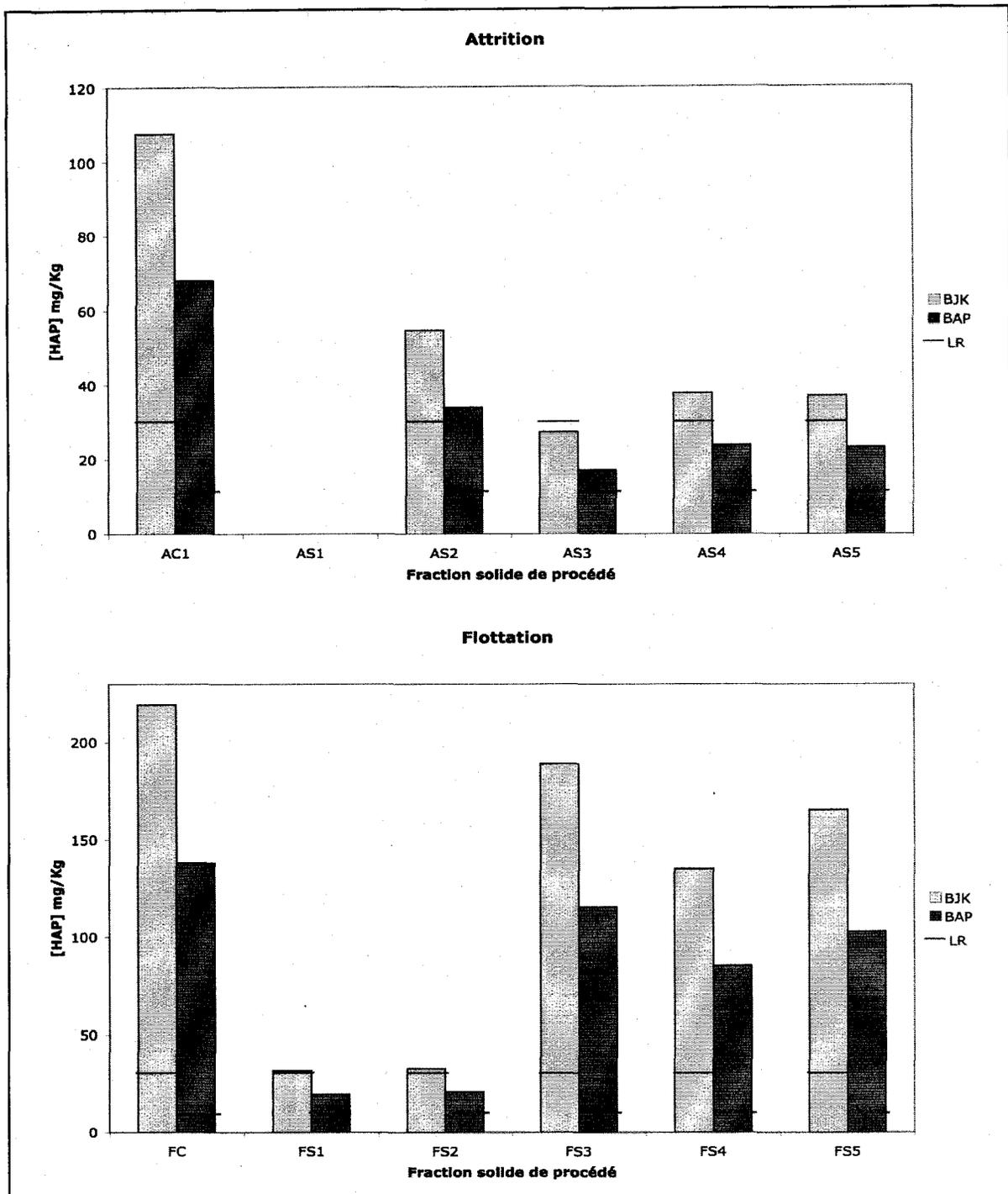


Figure 4.34 Teneurs en BJK et BAP en mg/kg des fractions de sol en entrée et sortie de procédé pour les étapes d'attrition et de flottation au fil des boucles.

Tableau 4.20 Abattements (%) des HAP et du Pb pour l'étape de flottation au fil des boucles sur TR23

Boucles	Flottation	
	Σ HAP	Pb
1	91%	79%
2	90%	84%
3	49%	85%
4	64%	83%
5	54%	84%

Tableau 4.21 Bilan matière des différentes fractions de procédé (AFE) en boucle 1

	Masse (g)	HAP (mg/kg)	FLR (mg/kg)	BJK (mg/kg)	BAP (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Sol en entrée de procédé (AC)	200	906	143	108	68	1 263
Sol > 2 mm (AS)	96	4	1	0	0	520
Sol < 2 mm (FS)	59	268	50	32	20	486
Concentré de flottation (FM)	25	4879	794	683	382	928
Concentré métallique (EDR)	0,6	-	-	-	-	91 000
Taux de récupération	90%	76%	80%	88%	79%	62%
Proportion dans sol décontaminé	78%	9%	11%	9%	9%	31%
Proportion dans mousse pour enfouissement*	13%	67%	69%	79%	70%	9%
Taux revalorisation métallique	0,3%	-	-	-	-	22%

* Cette valeur ne comprend que la fraction FM, qui, dans les conditions opérées, reste contaminée en HAP

4.3.3.2 Eaux de procédé

Selon les quantités de sel et les volumes d'eau opérées présentés au Tableau 4.18, les concentrations de sel en entrée de flottation sont maintenues entre 5 et 6 molaires durant les cinq boucles. La constance de la concentration en sel apparaît très clairement de la mesure de la concentration de Na au sein des eaux de procédé avant les étapes de rinçage (Tableau 4.22). Les échantillons FLi, FLf, FML, EDi, EDf, et FRes présentent des concentrations voisines au fil des boucles ne laissant pas présager d'accumulation de sel au sein des eaux de procédé.

La part de sel mesurée dans les eaux du troisième rinçage du sol, réalisé à l'eau claire reste très faible ($[Na]=10$ g/L en boucle 5), confirmant le bon rinçage de cette fraction. L'élimination des traces de sel résiduelles dans le sol en fin de procédé nécessiterait un temps de rinçage et une agitation plus importants. Cette même concentration de sodium n'atteint que 25 g/L au sein du réservoir des eaux de rinçage du sol (RP) en boucle 5. Les eaux de rinçage des mousses, réalisé à l'eau claire, présentent des concentrations plus élevées entre 25 et 82 g/L. Ainsi, aux vues de ces teneurs, il semble que si les volumes opérés semblent suffisants pour limiter les accumulations de sel au sein de cette fraction, une bonne agitation lors de l'étape de rinçage permettrait d'améliorer ces résultats.

Tableau 4.22 Concentration (g/L) en Na des fractions liquides du procédé (AFE)

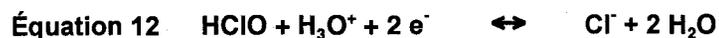
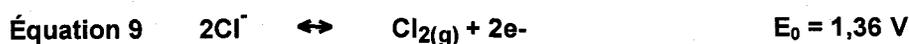
Fractions	Boucles				
	1	2	3	4	5
Fli	132	128	111	115	102
FLf	120	98	115	106	115
FML	-	113	116	120	-
FMR	55	82	25	69	79
Edi	98	97	105	114	96
Edf	98	97	104	110	106
FRes	-	97	101	99	97
R3	2	5	11	10	10
RP	13	16	17	20	25

Des mesures du potentiel d'oxydoréduction, présentées au Tableau 4.23, renseignent sur l'état oxydant du milieu. Ainsi, une nette augmentation du potentiel d'oxydoréduction apparaît durant le traitement électrochimique, passant de 268 à 844 mV en boucle 1, et saturant autour de cette même valeur pour les différentes fractions liquides des boucles suivantes.

Tableau 4.23 Suivi du potentiel d'oxydation (en mV) au fil des boucles au sein des différentes fractions liquides de procédé (AFE)

	Pox				
	1	2	3	4	5
FLi	500	783	855	865	882
FLf	278	387	710	681	953
FML	280	375	713	686	964
FMR	276	383	665	611	965
EDi	268	442	696	679	960
EDf	844	825	850	883	869
FRes	886	839	888	873	870

traitement électrochimique, résultant des émissions générées par oxydation des ions chlorures en chlore gazeux selon l'Équation 9. L'augmentation du potentiel de d'oxydoréduction survient de la réaction des émissions de chlore (Équation 9), avec les ions hydroxydes issus de la réduction de l'eau (Équation 3), qui génère la production d'ions hypochlorite (ClO^-) selon l'Équation 10. À pH7, ces ions hypochlorites sont majoritairement présents sous forme d'acide hypochloreux (HClO). À pH plus acide, l'acide hypochloreux se dissocie en chlore gazeux selon l'Équation 11. Des réactions de réduction de cet acide peuvent également survenir selon l'Équation 12. Les sulfates présents peuvent également se voir oxydés en acide peroxodisulfurique selon l'Équation 13. HClO et $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sont de puissants oxydants capables de dégrader la structure chimique de composés organiques : (Canizares *et al.*, 2002 ; Canizares *et al.*, 2005)





Ce pouvoir oxydant, associé à l'apparition d'acide hypochloreux, pourrait être à l'origine de la non efficacité du procédé lors de la re-circulation des eaux. En effet, bien que les mousses ne changent pas d'aspect durant la flottation après re-circulation des eaux, il ne semble pas démesuré de penser que l'acide hypochloreux puisse être à l'origine d'une oxydation du surfactant CAS ou d'une simple inhibition de sa capacité à solubiliser le matériel organique. Il est à noter, comme présenté au Tableau 4.23 et selon les résultats du Tableau 4.19, que les bons résultats d'enlèvement des HAP se sont poursuivis en boucle 2 alors que le potentiel d'oxydoréduction au sein de ces eaux de lavage FLf et FML en même boucles s'est abaissé à des valeurs voisines de celles en boucle 1. Cette diminution de potentiel d'oxydoréduction résulte de l'introduction d'eau, issue de RP (donc non soumises au traitement électrochimique), conditionnée à 5,5 M en NaCl et 0,2% p/p en CAS, du fait de l'application de quatrième et cinquième séquence de flottation à partir de la boucle 2. Ces deux dernières séquences étant réalisées en milieu non-oxydé, l'efficacité a pu être maintenue sur cette boucle.

4.3.3.3 Discussion

Cet essai de suivi du procédé intégral en cinq cycles pour le traitement de TR23, bien que ne pouvant être validé à ce stade, présente des résultats intéressants. L'étape d'attrition a été optimisée jusqu'à mener la totalité de la fraction supérieure à 2 mm au niveau des limites réglementaires en vigueur. En boucle 1, le taux de récupération de matière est estimé à 90%, avec 77,5% de matériel décontaminé, 12,5% de déchet

ultime destiné à l'enfouissement ou l'incinération, et 0,3% sous forme de dépôt métallique potentiellement revalorisable par l'industrie .

Aux volumes de rinçage opérés, des traces de sel semblent subsister au sein de la fraction inférieure à 2 mm en fin de procédé qui présente des concentrations en Na environ deux fois supérieures à celles d'entrée. Ces teneurs restent, cependant, assez faibles comparativement aux teneurs en sodium des autres sols étudiés. Une augmentation des temps de contacts lors des rinçages devrait répondre à cette faiblesse.

La non reproductibilité des bons résultats d'enlèvement des HAP au fil des boucles, durant l'étape de flottation, semble survenir de l'état des eaux de procédé en sortie de traitement électrochimique. En effet, la mesure du potentiel d'oxydoréduction des eaux de procédé a révélé une forte hausse du pouvoir oxydant de la solution de lavage en sortie d'électrodéposition, et donc en tête de procédé en boucles 2, 3, 4 et 5. Considérant les éléments présents dans le milieu, et les observations faites en laboratoire, en termes d'odeurs et de réactivité du milieu lors des manipulations, une oxydation des ions chlorures en acide hypochloreux intervient, responsable de l'augmentation du potentiel d'oxydoréduction.

Aux concentrations salines opérées, soit 5,5 molaires, il est probable que l'activité du milieu inhibe la capacité du surfactant à solubiliser le matériel organique. Si aucune réduction du pouvoir moussant n'est notée lors des flottations réalisées à fort potentiel d'oxydoréduction, la diminution de la capacité de solubilisation des HAP est évidente. Au regard de la Figure 4.35, présentant la formule développée du CAS, il est fort probable que le groupement polaire SO_3^- de la tête du surfactant soit oxydé en SO_2 gazeux, ou solubilisée dans le milieu sous forme de SO_3^{2-} ou SO_4^{2-} . La dégradation peut également

survenir plus haut sur la molécule au niveau du groupement amine. Que cette dégradation du CAS survienne ou non, il est évident que l'activité du milieu génère un comportement différent dans sa balance hydrophile-lipophile, à l'origine de ses propriétés de mobilisation des HAP.

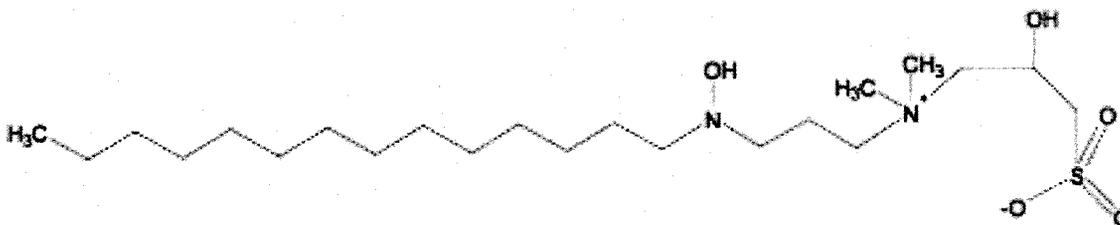


Figure 4.35 Formule chimique développée du CAS

L'apparition d'acide hypochloreux est sans contexte à l'origine de l'inactivité du CAS sur les boucles re-circulant les eaux d'électrochimie. Un matériel de moins en moins contaminé en HAP est flotté au fil des boucles, faisant apparaître que le surfactant n'est probablement pas dégradé en sa partie hydrophobe. Sans caractérisation du surfactant en milieu hypochloreux-oxydant, il est impossible de savoir avec certitude si le surfactant est dégradé ou inhibé dans son action.

La seule alternative permettant de conserver le procédé tel que présenté, résiderait dans le fait de diminuer les temps d'électrodéposition. En effet, l'acide hypochloreux se forme du fait de la production d'ions hydroxydes OH^- aux cathodes lors de la réduction de l'eau. Il a été vu, dans la deuxième partie des résultats, dédiée à l'étude du procédé, que la cinétique d'électrodéposition du plomb est rapide, et selon l'intensité et le temps de traitement appliqué, il est possible de récupérer des effluents partiellement décontaminés à bas pH, supposément à faible concentration en HClO . Il semble

régénération de celui-ci, ce qui ne solutionnerait en rien le problème lié à l'efficacité du procédé vis à vis de la re-circulation des eaux.

Un autre aspect freine l'utilisation de l'électrodéposition pour le traitement des effluents générés. Une coagulation d'hydroxydes métalliques apparaît et augmente de fait les masses destinées à l'enfouissement. Les étapes de décantation utilisent occasionnellement du chlorure ferrique pour faciliter et/ou accélérer la séparation. Les cations métalliques, Fe^{3+} essentiellement, se complexent, selon l'Équation 14, avec les ions hydroxydes en solution résultant des réactions de réduction de l'eau. Ces complexes s'agglomèrent (Équation 15) et précipitent par effet de densité, co-précipitant aussi les polluants métalliques en solutions (Équation 16) (Drogui *et al.*, 2007). Le dernier essai en boucle suivi sur TR23 génère une production de boues métallique à hauteur de 11 g/kg de sol traité (AC) qui augmenterait le taux destiné à l'enfouissement présenté au Tableau 4.21 de 12,5% à 13,6%.



Un dernier aspect mène à émettre des réserves quant à l'utilisation du traitement électrochimique pour la régénération des effluents aux conditions salines opérées. En effet, les dégagements gazeux associés (Cl_2 et SO_2) sont nocifs et dangereux, et exigent la mise en place d'équipements de traitement des effluents gazeux. Une telle entreprise est une source de risque, avant d'être une source d'augmentation des coûts de procédé. Il est possible qu'un temps d'électrodéposition beaucoup plus court permette d'éviter bien des désagréments. Des essais seraient à poursuivre en ce sens. Il serait également encouragé d'étudier la précipitation chimique comme voie de traitement des effluents.

4.3.4 Suivi du procédé intégral (AFP) en boucles sur TR23

Au sein de cette section, il est proposé de suivre, comme précédemment le procédé pour un cycle de cinq boucles. Cette phase d'essais s'applique au traitement de TR23. Le procédé suivi est présenté à la Figure 4.36. Le Tableau 4.24 présente les quantités introduites à chaque boucle (en g pour les solides et mL pour les liquides). Trois flottations successives sont appliquées pour les cinq boucles entreprises. Les eaux issues des mousses (FML) et les eaux de rinçage des mousses (FMR) sont combinées pour ne former qu'un seul effluent dénommé FMLR.

4.3.4.1 Étape d'attrition

Aux vues des résultats (AS) présenté aux Tableau 4.25 et Figure 4.38, une totale optimisation de la phase d'attrition apparaît, puisque les teneurs en HAP de cette fraction supérieure à 2 mm, sont abaissées en deçà des LR en vigueur au Québec, et ce

au fil des boucles. Ainsi, les taux d'enlèvement des HAP (calculé sur l'abaissement de concentration entre fraction de sol en entrée d'attrition (AC) et fraction de sol supérieure à 2 mm en sortie d'attrition (AS)), présentés au Tableau 4.26, atteignent respectivement 93%, 80%, 63%, 85% et 99% pour les boucles 1, 2, 3, 4 et 5. Un enlèvement de 59% du plomb est calculé, pour une concentration initiale (AC) de 1 263 mg/kg et une concentration finale de 598 mg/kg au sein de la fraction supérieure à 2 mm (AS), menant ainsi cette fraction grossière à satisfaire les exigences réglementaires. L'étape d'attrition telle qu'opérée assure la décontamination de la fraction grossière supérieure à 2 mm, soit 33% de la masse initiale de sol introduite en tête d'attrition (Tableau 4.27).

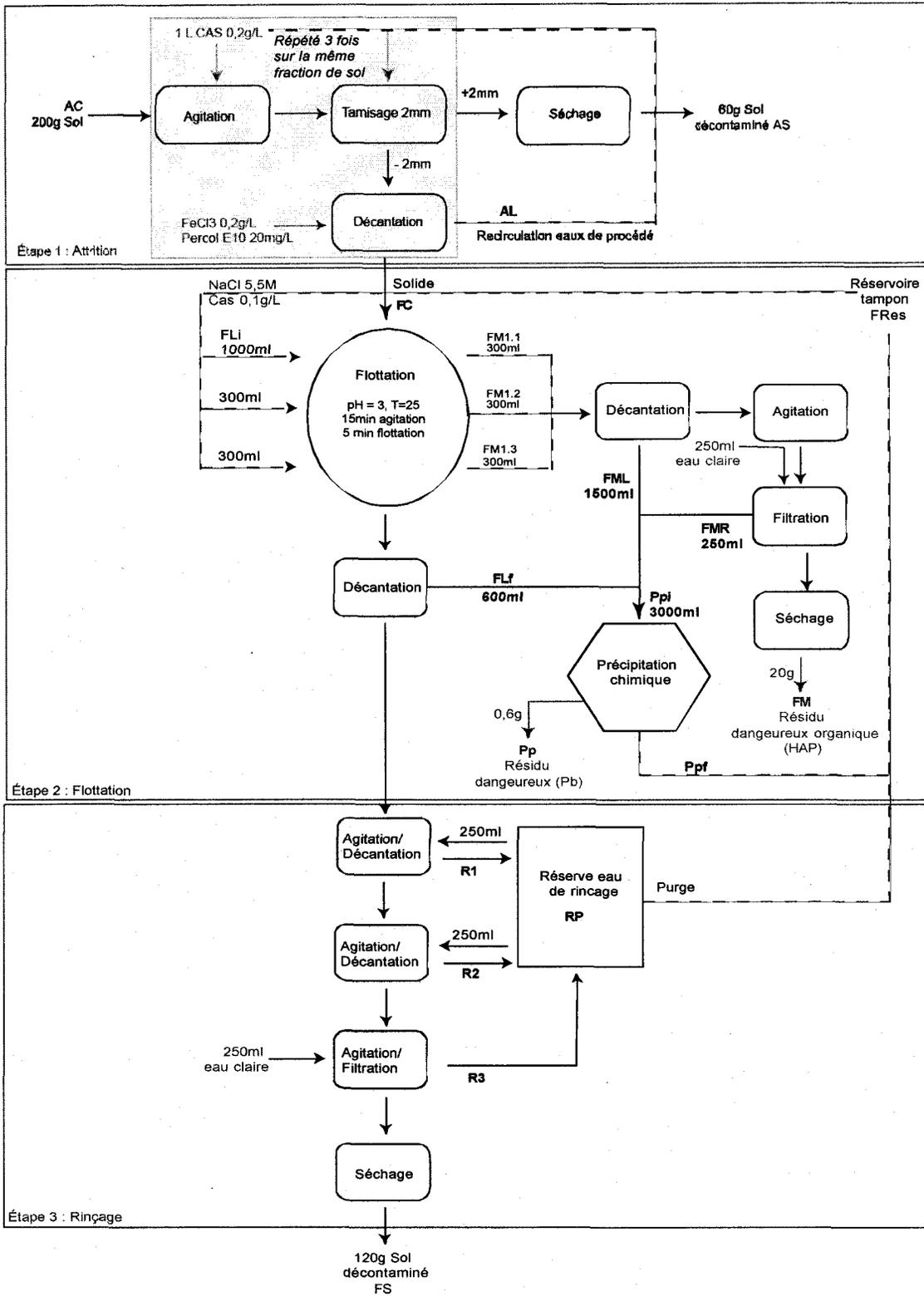


Figure 4.36 Schéma de procédé (AFP) appliqué à TR23

Tableau 4.24 Bilan massique du procédé au fil des traitements (AFP) sur TR23

Bilan	Identifiant	Boucles					Moyenne
		1	2	3	4	5	
Intrants	AC (g)	186	186	186	186	186	186
	NaCl (g)	520	100	60	50	40	190
	Cas (g)	0,7	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
	H ₂ SO ₄ (mL)	7,5	10	10	7,5	10	9
	NaOH (mL)	17,3	18,2	17	18,5	16,3	17,5
	P-E10 (1g/L) (mL)	30	14	8	8	7	13,4
Intermediaires	FC (g)	100	100	100	100	100	100
	Fli1 (mL)	950	950	950	950	950	950
	Fli2 (mL)	300	300	300	300	300	300
	Fli3 (mL)	300	300	300	300	300	300
	FLf (mL)	600	460	420	480	600	512
	FMLR	1 140	1 160	1 220	1 200	1 220	1 188
	Ppi (mL)	1 660	1 640	1 640	1 690	1 800	1 686
Extrants	AS (g)	61	61	61	61	61	61
	FS (g)	62,3	73,3	77,2	73,0	75,9	72,3
	FM (g)	28,5	28,7	27,7	29,4	30,5	29,3
	Pp (g)			0,31			0,31
	Ppf (mL)	1 640	1 640	1 660	1 680	1 800	1 680
	FRes	1 640	1 640	1 660	1 680	1 800	1 680
	RP (mL)	1 060	1 640	2 220	2 600	3 100	2 120
Intrant solide	Accalulé (g)	175	176	177	178	179	177
Extrant solide	FS+FM+EDR (g)	152	163	166	163	167	162
Rapport (%)	-	87%	93%	94%	92%	94%	92%

Tableau 4.25 Caractéristiques des fractions solides avant et après traitement (AFP) sur TR23

Étapes de procédé	Types	Boucles	Masse (g)	HAP (mg/kg sec)	Pb (mg/kg sec)	Na (g/kg sec)
Attrition	AC	Moyenne	186	937	1 260	0,6
		Écart-type	2	331	84	26
		CV	1%	35%	7%	4%
		Nb	5	5	3	3
	AS	1	61	62	520	-
		2	61	183	-	-
		3	61	347	-	-
		4	61	142	-	-
		5	61	9	-	-
	Flotation	FC	Moyenne	100	935	1 410
Écart-type			0	105	63	0,1
CV			0%	11%	4%	11%
Nb			5	3	4	4
FS		1	62,3	221	493	1,0
		2	73,3	453	610	1,7
		3	77,2	238	456	1,1
		4	73,0	408	637	1,7
		5	75,9	844	787	1,4
FM		1	28,5	3 570	825	32,1
		2	28,7	2 970	903	10,2
		3	27,7	-	735	28,6
		4	29,4	2 440	1 170	19,7
		5	30,5	2 330	1 220	12,4

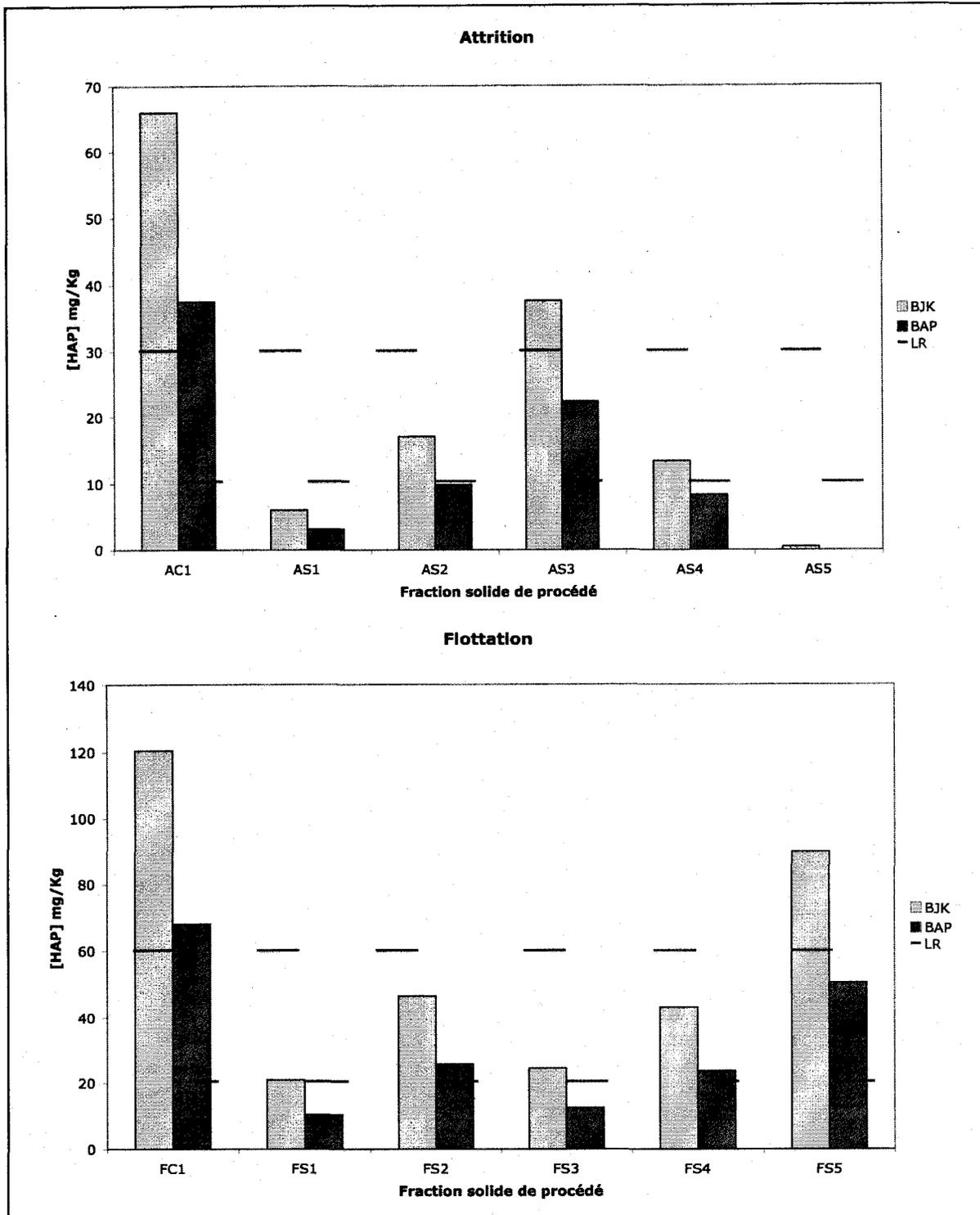


Figure 4.37 Teneurs en BJK et BAP en mg/kg des fractions de sol en entrée et sortie de procédé (AFP) pour les étapes d'attrition et de flottation au fil des boucles.

Tableau 4.26 Abattements (%) des HAP et du Pb pour les étapes d'attrition et de flottation au fil des boucles (AFP) sur TR23

Boucles	Attrition		Flottation	
	ΣHAP	Pb	ΣHAP	Pb
1	93%	59%	85%	80%
2	80%	-	65%	70%
3	63%	-	80%	77%
4	85%	-	68%	69%
5	99%	-	31%	60%

Tableau 4.27 Bilan matière des fractions solides de procédé (AFP) en boucle 1

	Masse (g)	HAP (mg/kg)	FLR (mg/kg)	BJK (mg/kg)	BAP (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Sol en entrée de procédé (AC)	186	937	173	130	48	1 263
Sol > 2 mm (AS)	61	62	14	6	3	520
Sol < 2 mm (FS)	78	221	50	21	10	493
Concentré de flottation (FM)	36	3 568	685	467	245	825
Concentré métallique (EDR)	0,1	-	-	-	-	59 361
Taux de récupération	94%	86%	91%	78%	110%	44%
Proportion dans sol décontaminé	75%	12%	15%	8%	11%	30%
Proportion dans mousse pour enfouissement*	19%	74%	77%	70%	99%	13%
Taux revalorisation métallique	0,03%	-	-	-	-	22%

* Cette valeur ne comprend que la fraction FM, qui, dans les conditions opérées, reste contaminée en HAP

4.3.4.2 Étape de flottation et rinçage

4.3.4.2.1 Fraction solides

Les résultats présentés aux Tableau 4.25, Tableau 4.25 et Figure 4.38, indiquent un bon maintien de l'efficacité de procédé de flottation sur les boucles 1, 2, 3 et 4, avec des abattements respectifs sur cette seule étape de 85%, 65%, 80%, 68% pour les HAP totaux, et 80%, 70%, 77%, 69% pour le plomb. Ainsi, pour ces quatre boucles consécutives, les fractions inférieures à 2 mm (FS) satisfont les exigences réglementaires. Des traces de sodium subsistent dans cette fraction avec des teneurs maximales mesurées de 1,7 g/kg, pour des teneurs en entrée de flottation à 0,7 g/kg.

L'étude de la qualité des mousses d'après le Tableau 4.25 montre que l'entraînement particulaire n'augmente pas au fil des boucles, confirmant d'après les teneurs en sel relevées, la non ou faible accumulation de sel au sein de cette fraction (FM). Si les teneurs en HAP au sein de FM diminuent légèrement au fil des boucles, les teneurs en Pb au sein de cette même fraction augmentent de façon plus importante.

Le Tableau 4.27 présente les résultats obtenus pour les HAP et le Pb en boucle 1 : le taux de récupération de matière est estimé à 94%, avec 75% de matériel décontaminé, 19% de déchet ultime, destiné à l'enfouissement ou l'incinération, et 0,03% sous forme de dépôt métallique. La part de contaminant présent dans le sol décontaminé en fin de procédé (AS+FS) contient respectivement 12% et 30% des HAP et du plomb initialement présent dans le sol en tête de procédé (AC). Le procédé engendre la production d'un déchet ultime, à hauteur de 19% massique, issu des mousses de flottation (FM), dans lequel respectivement 74% et 13% des HAP et du Pb introduit sont concentrés.

4.3.4.2.2 Eaux de procédé

Selon les quantités de sel et les volumes d'eau opérées présentés au Tableau 4.24, les concentrations de sel en entrée de flottation sont maintenues entre 5 et 6 molaires durant les cinq boucles. La constance de la concentration en sel apparaît très clairement de la mesure de la concentration de Na au sein des eaux de procédé avant les étapes de rinçage (Tableau 4.28). Les échantillons FLi, FLf, FMRL, Ppi et Ppf présentent des concentrations voisines au fil des boucles ne laissant pas présager d'accumulation de sel au sein des eaux de procédé. La part de sel mesurée dans les eaux du troisième rinçage du sol, réalisé à l'eau claire reste très faible ([Na]=23 g/L en boucle 5), confirmant le bon rinçage de cette fraction. Cette même concentration de sodium n'atteint que 29 g/L au sein du réservoir des eaux de rinçage du sol (RP) en boucle 5.

Tableau 4.28 Concentration (g/L) en Na des fractions liquides du procédé (AFP)

Fractions	Boucles				
	1	2	3	4	5
Fli	109	98	91	90	79
FLf	106	107	98	87	67
FMRL	84	82	75	66	65
Ppi	93	-	87	74	64
Ppf	92	88	81	69	62
R3	5	-	12	14	23
RP	22	-	31	31	29

Les mesures du plomb au sein des eaux en entrée et sortie de précipitation chimique révèlent un très faible taux de précipitation du plomb au cours de cette étape. Le Tableau 4.29 présente les concentrations en plomb de ces effluents et les taux

d'enlèvement calculés, qui ne dépassent pas 19% (meilleur résultat observé en boucle 3). Cette non efficacité de la précipitation chimique opérée se traduit par une accumulation de Pb au sein des eaux de procédé.

Tableau 4.29 Concentrations en plomb des effluents et enlèvement du plomb (%) après précipitation chimique

Boucles	Volume NaOH (mL)	Ppi (mg/L)	Ppi (mmol/L)	Ppf (mg/L)	Ppf (mmol/L)	Volume (mL)	Abatements
1	16,9	51,2	0,3	48,9	0,2	1 640	4%
2	15,8	-	-	86,9	0,4	1 640	-
3	17,0	130	0,6	104	0,5	1 660	19%
4	18,5	130	0,6	123	0,6	1 680	5%
5	16,3	147	0,7	139	0,7	1 800	6%

Les mesures du potentiel d'oxydoréduction, présentées au Tableau 4.30, montrent que l'état oxydant du milieu est conservé au fil des boucles, puisque pour l'ensemble des effluents, cette valeur ne fluctue que faiblement autour de 250 mV.

Tableau 4.30 Suivi du potentiel d'oxydation (en mV) au fil des boucles au sein des différentes fractions liquides de procédé (AFP)

	Pox				
	1	2	3	4	5
Fli	282	179	237	163	169
FLf	280	288	329	283	248
FMLR	249	258	295	278	258
Ppi	242	272	294	285	261
Ppf	216	260	260	185	192
RP	250	173	235	202	201

4.3.4.3 Discussion

Le procédé intégral suivi sur cet essai assure l'obtention de matériel décontaminé aux seuils réglementaires et une bonne reproductibilité d'efficacité de procédé pour les boucles 1 à 4. Seule la boucle 5 présente une fraction de sol inférieure à 2 mm encore contaminée au delà des seuils réglementaires. Le Tableau 4.31, fait état des taux de récupération moyens, des taux de décontamination moyens et des taux d'enfouissement moyens obtenus pour les boucles 1 à 4. Ainsi sur l'ensemble des quatre boucles, 99±4% de la masse de sol est recouverte au sein des diverses fractions du procédé ; 85±7% des HAP sont recouverts sur ces mêmes boucles alors que seulement 52±7 du plomb ne l'est. Cette quantité de plomb non recouverte est en fait solubilisée dans les eaux de procédé et n'a pu être précipitée au cours de l'étape de précipitation. Si les étapes de flottation et de rinçage semblent parfaitement optimisées aux vues des résultats obtenus sur le traitement de TR23, le traitement des effluents par précipitation chimique reste une étape à améliorer.

Tableau 4.31 Bilan de procédé (AFP) – Moyenne des boucles 1 à 4

	Masse (g)	HAP (mg/kg)	FLR (mg/kg)	BJK (mg/kg)	BAP (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Taux de récupération	99±4%	85±7%	93±6%	74±8%	109±8%	52±7%
Proportion dans sol décontaminé	81±4%	23±8%	28±9%	17±6%	26±10%	34±4%
Proportion pour enfouissement*	20±0%	62±11%	66±10%	57±12%	84±14%	15±3%
Taux revalorisation métallique	0%	-	-	-	-	22%

L'étude des produits de solubilité (Kps) renseigne sur l'état du milieu réactionnel. Le milieu engendré durant l'étape de flottation assure la présence d'ions Cl^- et SO_4^{2-} susceptibles d'être respectivement invoqués dans la complexion d'ions Pb^{++} sous forme

de chlorocomplexes (PbCl^+ , PbCl_2^0 , PbCl_3^-) et sulfatocomplexes PbSO_4^0 . Les Kps présentés au Tableau 4.32, font apparaître le caractère insoluble des hydroxydes de Pb II, comparativement aux sulfate et chlorure de Pb. De plus les chloro-complexes et les sulfato-complexes solubles ont fortement tendance à se former dans un milieu acide et salin. Les concentrations milimolaires en Pb présentés au Tableau 4.29, affichent des valeurs supérieures aux Kps de chacun des complexes envisageables, confirmant leur présence. Voici leurs constantes de formation (Mercier *et al.*, 1996 ; Smith et Martell, 1976).

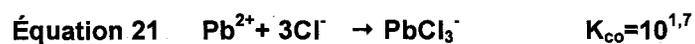
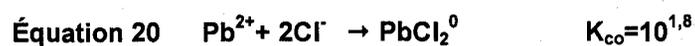
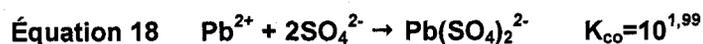
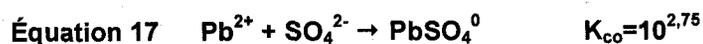


Tableau 4.32 Produits de solubilité de complexes de plomb (II)

PbL _x	Kps
PbCl ₂	1,6.10 ⁻⁵
PbSO ₄	1,8.10 ⁻⁸
PbCO ₃	7,9.10 ⁻¹⁴
Pb(OH) ₂	1,2.10 ⁻¹⁵
PbPO ₄	2,0.10 ⁻²⁰
PbS	3,2.10 ⁻²⁸

Référence – (Blais *et al*, 1999)

Dans les conditions opérées, Cl⁻ et SO₄²⁻ sont introduits en excès et les solubilités peuvent s'en trouver déplacées vers des valeurs inférieures. En entrée de précipitation en première boucle, le milieu est constitué de PbCl₂. Les chlorocomplexes étant plus stables que les hydroxycomplexes de plomb, il est normal que les OH⁻ ajoutées ne précipitent que la faible part de Pb²⁺ en équilibre avec PbCl₂. Au fil des boucles les quantités de sulfates en solution augmentent et la précipitation de Pb²⁺ sous PbSO₄ est très envisageable. Cette hypothèse est soulevée de part les teneurs en plomb relevées au sein des mousses au fil des boucles. En effet, ces teneurs passent de 825 à 1 216 mg/kg au sein de cette fraction FM entre les boucles 1 et 5. Cette augmentation pourrait résulter : 1) d'une possible flottation de PbSO₄, formé au fil des boucles du fait de l'excès de SO₄²⁻ en présence ; 2) de l'accumulation du plomb dans les eaux issues des mousses (FMLR). Il est suggéré de poursuivre des essais en élevant le pH de précipitation de 7 à 8. Il est fort probable de part les conditions salines du milieu et les divers ions en présence, que le pH de précipitation de Pb(OH)₂ ait augmenté. Na₂S peu également être suggéré pour la précipitation du plomb sous forme de PbS. Des essais seraient à poursuivre en ce sens.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Au regard des résultats obtenus dans ce projet pour le surfactant amphotère de type cocamidopropylhydroxysultaine (CAS), l'idée d'utiliser des surfactants amphotères, inspirés des molécules du vivant, à des fins environnementales de décontamination, est maintenue et vivement encouragée. Les structures simples de ces molécules utilisées en industrie cosmétique, comparativement à la plupart des surfactants anioniques et non ioniques utilisés à l'échelle industrielle, limitent les appréhensions quant à un possible impact sur l'environnement. Cette simplicité de structure place, le CAS, comme un probable additif favorisant la biorémédiation. Le potentiel d'utilisation de surfactants amphotères en procédé de traitement de sols contaminés est démontré avec une efficacité de $46 \pm 2\%$ sur la somme des HAP. Cependant, et comme pour tout surfactant, la nature des groupements amphotères présents sur la tête sont à l'origine de sa balance hydrophile-lipophile, et donc de son comportement en solution. Ainsi, si le cocamidopropylhydroxysultaine (CAS), présentant un groupement $R-(CH_3)_2N^+-CH_2CHOHCH_2-SO_3^-$, s'est avéré efficace, le cocamidopropylbetaine BW, présentant un groupement $R-(CH_3)_2N^+-CH_2CH_2-COO^-$, n'a montré aucun potentiel de solubilisation des HAP aux concentrations testées.

Des essais de lavages mixtes HAP et Pb ont été entamés, faisant apparaître deux filières potentiellement intéressantes, soient : CAS + EDTA et CAS + NaCl à pH 3. Seule la filière utilisant NaCl a été retenue pour la suite des essais, menés en flottation. Ainsi, de l'ensemble des essais préliminaires réalisés, l'idée d'un procédé mixte HAP/Pb se dessine en flottation sous des conditions standards d'opérations (CstdO ; ST = 10%, [CAS] = 0,2% p/p, [NaCl] = 5,5 M, pH = 3, $t_{\text{flottation}} = 15$ min, $Q_{\text{flottation}} = 3$ L/min, vitesse

d'agitation = 1 800 tours/min, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $n = 1$). L'optimisation du procédé autour de ces paramètres mène à considérer ces conditions, comme les conditions optimales de flottation (CoptF).

L'optimisation du procédé de flottation a permis de développer une technologie capable de décontaminer simultanément des sols présentant des contaminations mixtes (de type HAP/Pb). Sous les conditions de flottation définies comme optimales, la manipulation du nombre de flottation appliqué (n), permet d'abaisser les teneurs en contaminants à des concentrations acceptables aux yeux de la législation de référence. Ainsi, plus la matrice d'entrée est contaminée, plus l'objectif d'abaissement des seuils de contamination aux seuils réglementaires, nécessite l'addition d'un nombre n croissant de flottations successives. Cette observation peut autrement se traduire par une augmentation des coûts de procédé, selon les degrés de contamination de la matrice à traiter. Cependant, d'après l'estimation des coûts associés au fonctionnement d'un tel procédé comparativement à l'état du marché des technologies de la décontamination des sols (Tableau 2.7), une marge plus ou moins appréciable, existe dans l'utilisation de ce nombre de flottation n , comme paramètre d'optimisation du procédé. Si le procédé développé permet d'atteindre un sol en fin de procédé respectant les seuils réglementaires en vigueur, à des coûts d'installation et d'opération compétitifs (environ 137\$/t (Mouton et al., 2007)), il traite également ses effluents avec un taux de récupération du plomb supérieur à 90% en 60 minutes de traitement électrochimique par électrodéposition.

Toutefois la non-reproductibilité d'efficacité du procédé pour l'enlèvement des HAP, lors de re-circulations des eaux, mène à reconsidérer la qualité des eaux en sortie d'électrochimie. Ainsi, la formation d'acide hypochloreux, par oxydation durant le traitement électrochimique, a pu être mise en évidence et confirme la

dégradation (ou inhibition) du surfactant (dans ses propriétés de solubilisation), lors de la re-circulation des eaux de procédé. À ce stade d'optimisation, si le procédé de traitement des sols est fiable, le procédé de traitement des effluents faillit. Si les conditions salines adoptées pour l'enlèvement du Pb et des HAP est à l'origine du choix du traitement des effluents vers l'électrodéposition, elles se trouvent désormais en être les conditions limitantes. En effet, la forte conductivité ionique associée au milieu saturé en NaCl, séduit le traitement électrochimique, de par les faibles coûts énergétiques associés, en terme de tension appliquée aux bornes des cellules électrolytiques. Cependant, les désagréments occasionnés par l'oxydation des eaux de procédé, et les émissions de gaz dangereux (Cl_2), mène à reconsidérer l'utilisation même de l'électrochimie pour le traitement de ces effluents. En effet, la gestion des émissions gazeuses engendrerait des coûts et des risques trop importants, pour que des techniques plus simples ne soient pas considérées. Un essai de précipitation a été mené et assure la possible recirculation des eaux de procédé. Toutefois, l'étape de précipitation chimique des effluents reste inefficace, résultant en une accumulation des métaux en solution jusqu'à saturation au fil des boucles, et une inhibition de pouvoir solubilisant des surfactants vis à vis des HAP.

La technologie proposée présente de nombreux avantages (simplicité d'opération, faibles coûts des équipements, simplicité d'infrastructure, faibles coûts des réactifs), et de ce fait, a fait l'objet d'une demande informelle de dépôt de brevet, (Mercier et al, 2007). Ces avantages restent toutefois subordonnés à l'actuelle impossibilité de re-circulation des eaux de procédé. Si l'intérêt de la technologie développée est démontré, quelques remarques et recommandations subsistent.

La poursuite d'essai sur la re-circulation des eaux de procédé est vivement encouragée, et recommande : 1) une optimisation du traitement électrochimique, par diminution

des tensions appliquées et/ou des temps de traitement ; 2) l'étude de méthodes chimiques douces de précipitations pour le traitement des effluents métalliques de flottation. Toute optimisation à venir de ce procédé doit avant tout considérer les aspects économiques de ses améliorations, afin de ne pas perdre le caractère applicable de la technologie. Si aucune étude technico-économique d'applicabilité du procédé n'est abordé dans cette thèse, ce critère est resté présent à tous les stades des phases d'optimisation. Une étude de traitabilité de sol contaminé par un procédé ex situ, sous l'expertise du CEMRS (Centre d'Excellence de Montréal en Réhabilitation de Sites) et de l'IRB (Institut de Recherche en Biotechnologies), a été réalisée au cours de ce doctorat, de janvier à avril 2007, et est à l'origine d'un rapport faisant état des coûts associés au procédé, dénommé « OrgaMétox ». Les coûts d'opération du procédé ont été estimés à 53\$ par tonne de sol sec, comprenant les additifs chimiques, l'électricité pour électrodéposition, la disposition des résidus organiques et métalliques. Une estimation des coûts de traitement a été estimée pour le cas d'un grand site contenant 100 000 tonnes de sol contaminé en HAP et Pb, sur une durée d'opération de 2 ans, pour un procédé utilisant 3 flottations successives. Le coût, englobant l'excavation, les équipements, les réactifs, les énergies associées à l'électrodéposition et au séchage, la disposition des concentrés organiques et métalliques, les analyses, le suivi, le personnel, est apprécié à 137\$ \pm 25% par tonne de sol sec (Mouton et al, 2007).

RÉFÉRENCES

- Abdul, A. S., Gibson, T. L. & Rai, D. N. (1990) Selection of Surfactants for the Removal of Petroleum-Products from Shallow Sandy Aquifers. *Ground Water*, 28, 920-926.
- Abumaizar, R. J. & Smith, E. H. (1999) Heavy metal contaminants removal by soil washing. *Journal of Hazardous Materials*, 70, 71-86.
- Aldrich (2008) Detergents Properties and Applications, Aldrich, http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/15402/Detergent_Selection_Table.pdf - Février 2008.
- Apha (1999) Standards methods for examination of water and wastewaters, American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) et Water Pollution Control Federation (WPCF), Washington - D.C. - US,
- Auriol, M., Filali-Meknassi, Y., Tyagi, R. D., Adams, C. D. & Surampalli, R. Y. (2006) Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*, 41, 525-539.
- Banat, I. M. (1994) Biosurfactant production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation : a review. *Bioresource Technology*, 51, 1-12.
- Barr, N., De Denus, R. N. & Treasure, P. A. (1996) Mineral recovery apparatus, USPatent, US, 5,529,672.
- Bergeron, M. (2005) Method of decontaminating soil, USPatent, US, 6,915,908.
- Bergeron, M., Blackburn, D., St Laurent, H. & Gosselin, A. (2001) Sediment and soil remediation by column flotation, USPatent, US, 6,273,263.
- Blais, J. F., Chartier, M. & Mercier, G. (2000) Décontamination des sols de Montréal – Projet CEMRS, rapport final, INRS-Eau : Rapport rédigé pour Alex Sol Inc., le FPSTE du Ministère de l'Environnement du Québec et le Centre d'expertise de Montréal en réhabilitation de sites, Québec-Canada, No R-563-F, 266.
- Blais, J. F., Dufresne, S. & Mercier, G. (1999) État du développement technologique en matière

Références

- d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Revue des sciences de l'eau*, 12, 687-711.
- Blais, J. F., Mercier, G. & Chartier, M. (2001) Décontamination à l'échelle pilote de sédiments pollués en métaux toxiques par lixiviation chimique et biologique. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 79, 931-940.
- Bliefert, C. & Perraud, R. (2001) *Chimie de l'environnement : Air, Eau, Sols, Déchets*, Paris-France, de Boeck Diffusion. ISBN : 9782744500862, 496p.
- Bonnard, N., Falcy, M., Hesbert, A., Jargot, D., Pillière, F., Schneider, O. & Serre, P. (1998) Plomb et composés minéraux, INRS, Paris-France, ISBN 2-7389-1392-X, 12p.
- Bordas, F. & Lafrance, P. (2001) Utilisation de biosurfactants (rhamnolipides) pour le traitement d'un sol sableux contaminé par le pyrène – Essais en colonnes de sol. *Étude et Gestion des Sols*, 8.
- Bouchard, S. (2001) *Traitement du minerai*, Québec-Canada, Le Griffon d'argile. ISBN : 2894431562, 373p.
- Brgm (2000) Gestion des Sites (potentiellement) Pollués - Diagnostic Initial et Évaluation Simplifiée des Risques, Ministère de l'écologie, du développement et de l'aménagement durable, Editions, B., Paris-France, Annexe 5C-13p.
- Canizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M. A., Saez, C. J. & Rodrigo, M. A. (2005) Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Research*, 39, 2687-2703.
- Canizares, P., Martinez, C., Diaz, M., Garcia-Gomez, J. & Rodrigo, M. A. (2002) Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 149, 118-124.
- Chaiyaraksa, C. & Sriwiriyanuphap, N. (2004) Batch washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of Na₂S₂O₅ and Na(2)EDTA. *Chemosphere*, 56, 1129-1135.
- Chorro, M., Kamenka, N., Faucompre, B., Partyka, S., Lindheimer, M. & Zana, R. (1996) Micellization and adsorption of a zwitterionic surfactant: N-dodecyl betaine - Effect of salt. *Colloids and Surfaces a-*

Physicochemical and Engineering Aspects, 110, 249-261.

Chu, W. & So, W. S. (2001) Modeling the two stages of surfactant-aided soil washing. *Water Research*, 35, 761-767.

Couillard, D. & Mercier, G. (1992) Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 70, 1021-1029.

Cuypers, C., Pancras, T., Grotenhuis, T. & Rulkens, W. (2002) The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl-beta-cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere*, 46, 1235-1245.

Dadkhah, A. A. & Akgerman, A. (2006) Hot water extraction with in situ wet oxidation : kinetics of PAHs removal from soil. *Journal of Hazardous Materials*, B 137, 518-526.

Danov, K. D., Kralchevska, S. D., Kralchevsky, P. A., Ananthapadmanabhan, K. P. & Lips, A. (2004) Mixed solutions of anionic and zwitterionic surfactant (Betaine): Surface-tension isotherms, adsorption, and relaxation kinetics. *Langmuir*, 20, 5445-5453.

De Pontevès, C., Moilleron, R., Meybeck, M., Guegen, Y., They, S., Teil, M. J., Garban, B., Ollivon, D., Chevreuil, M., Blanchard, M. & Azimi, S. (2005) Conception d'un Système Expert dédié à la synthèse des données disponibles en matière de contamination par les polluants organiques (SEQUAPOP), (Unité de recherche "structure et fonctionnement des systèmes hydriques continentaux" Paris VII), Paris-France, 39p.

Desbrow, C., Routledge, E. J., Brighty, G. C., Sumpter, J. P. & Waldock, M. (1998) Identification of estrogenic chemicals in STW effluents. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. *Environmental Science and Technology*, 32, 1549-1558.

Deshpande, S., Shiau, B. J., Wade, D., Sabatini, D. A. & Harwell, J. H. (1999) Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Water Research*, 33, 351-360.

Di Palma, L. & Ferrantelli, P. (2005) Copper leaching from a sandy soil: Mechanism and parameters

- affecting EDTA extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 85-90.
- Di Palma, L., Ferrantelli, P. & Medici, F. (2005) Heavy metals extraction from contaminated soil: Recovery of the flushing solution. *Journal of Environmental Management*, 77, 205-211.
- Di Palma, L., Ferrantelli, P., Merli, C. & Biancifiori, F. (2003) Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 103, 153-168.
- Di Palma, L., Ferrantelli, P. & Pitzolu, I. (2004) Experimental assessment of the operative conditions of copper extraction from three contaminated soils. *Environmental Technology*, 25, 673-680.
- Djedidi, Z., Drogui, P., Cheikh, R. B., Mercier, G. & Blais, J. F. (2005) Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 131, 305-314.
- Doong, R. A., Wu, Y. W. & Lei, W. G. (1998) Surfactant enhanced remediation of cadmium contaminated soils. *Water Science and Technology*, 37, 65-71.
- Doornaert, B. & Pichard, A. (2003) Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs), INERIS, Paris, 03DR177, 64p.
- Drogui, P., Blais, J. F. & Mercier, G. (2007) Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patents on Engineering*, 1, 257-272.
- Edwards, D. A., Luthy, R. G. & Liu, Z. B. (1991) Solubilization of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons in Micellar Nonionic Surfactant Solutions. *Environmental Science & Technology*, 25, 127-133.
- El-Dougdoug, W. I. A. (1999) Synthesis and surface active properties of cationic surface active agents from crude rice bran oil. *Grasas Y Aceites*, 50, 385-391.
- Ferber, U. & Grimski, D. (2002) Brownfields and Redevelopment of Urban Areas, Umweltbundesamt - Federal Environment Agency, Clarinet - the Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies in Europe, Vienne, Autriche, 137p.
- Finkel, M., Liedl, R. & Teutsch, G. (1999) Modelling surfactant-enhanced remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Modelling & Software*, 14, 203-211.

Références

- Finster, M. E., Gray, K. A. & Binns, H. J. (2004) Lead levels of edibles grown in contaminated residential soils: a field survey. *Science of the Total Environment*, 320, 245-257.
- Finzgar, N. & Lestan, D. (2005) Heap leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants. *Chemosphere*, 63, 1736-1743.
- Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y. & Camel, V. (2004) Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, 59, 1427-1437.
- Ford, J. M. & Cawfield, D. W. (1994) Electrolytic cell US Patent, US, 5,340,457.
- Getsy, A. W. & Niksa, M. J. (1995) Filter press electrolyzer US Patent, US, 5,421,977.
- Goi, A. & Trapido, M. (2003) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil : the Fenton reagent versus ozonation. *Environmental Technology*, 25, 155-164.
- Gosselin, A., Blackburn, D. & Bergeron, M. (1999) Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques. *Ministère des Travaux publics et Services gouvernementaux du Canada 1997 N° de catalogue : En 40-542/5-1997F 134p.*
- Grasso, D., Butkus, M. A., O'sullivan, D. & Nikolaidis, N. P. (1997) Soil-washing design methodology for a lead-contaminated sandy-soil. *Water Research*, 31, 3045-3056.
- Guan, J. Q. & Tung, C. H. (1998) Dynamics of fluorescence quenching of pyrene in novel micelles of the zwitterionic betaine surfactant N-(3-dodecyloxy-2-hydroxypropyl)-N,N-dimethylglycine. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208, 90-95.
- Guha, S. & Jaffe, P. R. (1996) Biodegradation kinetics of phenanthrene partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants. *Environmental Science & Technology*, 30, 605-611.
- Guha, S., Jaffe, P. R. & Peters, C. A. (1998a) Bioavailability of mixtures of PAHs partitioned into the micellar phase of a nonionic surfactant. *Environmental Science & Technology*, 32, 2317-2324.
- Guha, S., Jaffe, P. R. & Peters, C. A. (1998b) Solubilization of PAH mixtures by a nonionic surfactant.

Environmental Science & Technology, 32, 930-935.

Haigh, S. D. (1996) A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. *Science of the Total Environment*, 185, 161-170.

Hines, J. D., Fragneto, G., Thomas, R. K., Garrett, P. R., Rennie, G. K. & Rennie, A. R. (1997) Neutron reflection from mixtures of sodium dodecyl sulfate and dodecyl betaine adsorbed at the hydrophobic solid/aqueous interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 189, 259-267.

Huang, H. L. & Lee, W. M. G. (2001) Enhanced naphthalene solubility in the presence of sodium dodecyl sulfate: effect of critical micelle concentration. *Chemosphere*, 44, 963-972.

Iturbe, R., Torres, L. G., Flores, C. R. & Chavez, C. (2003) Remediation of TPH/PAHs contaminated soil using soil washing.

Jeannot, R., Lemiere, B. & Chiron, S. (2001) Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués, BRGM, 298, BRGM 298,

Jonsson, S., Persson, Y., Frankki, S., Lundstedt, S., Van Bavel, B., Haglund, P. & Tysklind, M. (2006) Comparison of Fenton's reagent and ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged contaminated soils. *Journal of Soil and Sediments*, 6, 208-214.

Khodadoust, A. P., Bagchi, R., Suidan, M. T., Brenner, R. C. & Sellers, N. G. (2000) Removal of PAHs from highly contaminated soils found at prior manufactured gas operations. *Journal of Hazardous Materials*, 80, 159-174.

Khodadoust, A. P., Reddy, K. R. & Maturi, K. (2005) Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil. *Journal of Hazardous Materials*, 117, 15-24.

Kudaibergenov, S. K. (2002) *Polyampholites : Synthesis, Characterization and Applications*, New-York, US, Kluwer Academic/Plenum. ISBN : 978-0306-46781-3, 220p.

Kuhlman, M. I. & Greenfield, T. M. (1999) Simplified soil washing processes for a variety of soils. *Journal of Hazardous Materials*, 66, 31-45.

Lafrance, P. & Lapointe, M. (1998) Mobilization and co-transport of pyrene in the presence of

Références

- pseudomonas aeruginosa UG2 biosurfactant in a sandy soil columns. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 18, 139-147.
- Lecomte, P. (1998) *Les sites pollués : traitement des sols et des eaux souterraines*, Paris, France, Paris : Technique et Documentation. ISBN : 2-7430-0252-2, 204p.
- Lee, B. D. & Hosomi, M. (1999) Ethanol washing of PAH-contaminated soil and a Fenton oxydation of washing solution. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2, 24-30.
- Legiec, I. A. (1997) Pb mobility and extractant optimization for contaminated soils. *Environmental Progress*, 16, 88-92.
- Lehninger, A. L. (1975) *Biochemistry*, New-York, États-Unis, Worth publishers inc. ISBN 0-87901-047-9, 1104p.
- Leidreiter, H. I., Gruning, B. & Kaseborn, D. (1997) Amphoteric surfactants : processing, product composition and properties. *International Journal of Cosmetic Science*, 19, 239-253.
- Leoz-Garziandia, E., Bocquet, N., Marilere, M. & Lacroix, G. (2000) Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant. , INERIS - Laboratoire centrale de surveillance de la qualité de l'air, INERIS-DRCG – n°276/00,
- Levasseur, B., Blais, J. F. & Mercier, G. (2004) Étude de la précipitation des métaux de lixiviats de décontamination des cendres volantes d'incinérateurs de déchets municipaux. *Environmental Technology*, 26, 421-431.
- Li, J. L. & Chen, B. H. (2002) Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. *Chemical Engineering Science*, 57, 2825-2835.
- Lim, T. T., Chui, P. C. & Goh, K. H. (2005) Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. *Chemosphere*, 58, 1031-1040.
- Liste, H. H. & Alexander, M. (2002) Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil. *Chemosphere*, 46, 1011-1017.
- Lopez, J., Iturbe, R. & Torres, L. G. (2005) Washing of soil contaminated with PAHs and heavy petroleum

Références

- fractions using two anionic and one ionic surfactant: Effect salt addition *Journal of Environmental Science and Health Part a*, 39, 2293-2004.
- Lucy, C. A. & Tsang, J. S. W. (2000) Determination of surfactant concentration using micellar enhanced fluorescence and flow injection filtration. *Talanta*, 50, 1283-1289.
- Lundstedt, S., Persson, Y. & Oberg, L. (2006) Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere*, 65, 1288-1294.
- Mann, M. J. (1999) Full-scale and pilot-scale soil washing. *Journal of Hazardous Materials*, 66, 119-136.
- Mercier, G. (2000) Disponibilité des métaux dans les sols et prévision du rendement d'enlèvement par des techniques minéralurgiques - Ph-D, Université Laval (Québec) et INSA Toulouse (France), Québec-Toulouse, 210p.
- Mercier, G., Chartier, M. & Couillard, D. (1996) Strategies to maximize the microbial leaching of lead from metal-contaminated aquatic sediments. *Water Research*, 30, 2452-2464.
- Mercier, G., Duchesne, J. & Blackburn, D. (2001) Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 127, 348-358.
- Mercier, G., Mouton, J., Blais, J. F., Drogui, P. & Chartier, M. (2007) Traitement simultané et dans un même réacteur de sols contaminés par des molécules organiques hydrophobes et des métaux, CANADA, Demande informelle de Brevet au Canada.
- Meunier, N., Drogui, P., Gourvenec, C., Mercier, G., Hausler, R. & Blais, J. F. (2004) Removal of metal in leachate from sewage sludge using electrochemical technology. *Environmental Technology*, 25, 235-245.
- Meunier, N., Drogui, P., Montané, C., Hausier, R., Mercier, G. & Blais, J. F. (2006) Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 581-590.
- Ministère De L'Écologie Et Du Développement Durable (2007) Sites et sols pollués, Atelier presse, 34p.

Références

Ministère Du Développement Durable De L'environnement Et Des Parcs Du Québec (2001a) Méthode d'analyse : Détermination des HAPs - dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, Centre d'expertise en analyse environnementale, Québec, MA. 400-HAP 1.1, 44p.

Ministère Du Développement Durable De L'environnement Et Des Parcs Du Québec (2001b) Méthode d'analyse : Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques, extraction au dichlorométhane : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse Centre d'expertise en analyse environnementale, Québec, MA. 403 - HPA 4.1, 23p.

Ministère Du Développement Durable De L'environnement Et Des Parcs Du Québec (2002) Bilan sur les terrains contaminés /Statistiques générales en décembre 2001, Gouvernement Du Québec, Québec,

Ministère Du Développement Durable De L'environnement Et Des Parcs Du Québec (2006) Méthode d'analyse : Détermination des biphényles polychlorés, des chlorobenzènes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques : extraction et purification sur phase solide (SPE) et dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, Centre d'expertise en analyse environnementale, Québec, MA. 400 – SPE – BPC/Cibz/HAP 1.0, 51p.

Ministère Du Développement Durable De L'environnement Et Des Parcs Du Québec (1999) Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés, Ministère, Gouvernement Du Québec, Québec CA, 132p.

Miquel, G. (2001) Effet des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Paris-France, 336p.

Mouton, J., Mercier, G. & Blais, J. F. (2007) Procédé OrgaMetoX : Essai de traitabilité d'un sol contaminé par extraction simultanée des HAP et du plomb, INRS-ETE, Québec, R-915, 69p.

Mullally, M. K. & Marangoni, D. G. (2004) Micellar properties of zwitterionic surfactant - alkoxyethanol mixed micelles. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 82,

Références

1223-1229.

Mulligan, C. N. (2005) Environmental applications for biosurfactants. *Environmental Pollution*, 133, 183-198.

Mulligan, C. N., Yong, R. N. & Gibbs, B. F. (2001a) Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60, 193-207.

Mulligan, C. N., Yong, R. N. & Gibbs, B. F. (2001b) Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology*, 60, 371-380.

Mulligan, C. N., Yong, R. N., Gibbs, B. F., James, S. & Bennett, H. P. J. (1999) Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin. *Environmental Science & Technology*, 33, 3812-3820.

Neale, C. N., Bricka, R. M. & Chao, A. C. (1997) Evaluating acids and chelating agents for removing heavy metals from contaminated soils. *Environmental Progress*, 16, 274-280.

Nedwed, T. & Clifford, D. A. (1997) A survey of lead battery recycling sites and soil remediation processes. *Waste Management*, 17, 257-269.

Neilson, J. W., Artiola, J. F. & Maier, R. M. (2003) Characterization of lead removal from contaminated soils by nontoxic soil-washing agents. *Journal of Environmental Quality*, 32, 899-908.

Osipow, L. I. (1962) *Surface chemistry*, New York - US, Reinhold Publishing Corporation. ISBN : 978-0278920118, 484p.

Peters, R. W. (1999) Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 66, 151-210.

Petruzzelli, G., Barbaferri, M., Bonomo, L., Saponaro, S., Milani, A. & Pedron, F. (2004) Bench scale evaluation of soil washing for heavy metal contaminated soil at a former manufactured gas plant site. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 73, 38-44.

Prak, D. J. L. & Pritchard, P. H. (2002) Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in

Références

- micellar nonionic surfactant solutions. *Water Research*, 36, 3463-3472.
- Rivas, F. (2006) Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils : a short review of chemical oxydation based treatments. *Journal of Hazardous Materials*, B 138, 234-251.
- Ron, E. Z. & Rosenberg, E. (2002) Biosurfactant and oil bioremediation. *Current Opinion in Biotechnology* 13, 249-252.
- Rosen, M. J. (1989) *Surfactant and interfacial phenomena*, New York : J. Wiley. ISBN : 12-2005197, 431p.
- Routledge, E. J., Sheahan, D., Desbrow, C., Brighty, G. C., Sumpter, J. P. & Waldock, M. (1998) Identification of estrogenic chemicals in STW effluents. 2. In vivo response in trout and roach. *Environmental Science and Technology*, 32, 1559-1565.
- Sahuquillo, A., Rigol, A. & Rauret, G. (2003) Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 22, 152-159.
- Semer, R. & Reddy, K. R. (1996) Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from a sandy loam. *Journal of Hazardous Materials*, 45, 45-57.
- Shiau, B. J. (2006) In-situ surfactant and chemical oxidant flushing for complete remediation of contaminants and methods of using same, US, 6,913,419.
- Singer, A. C., Bell, T., Heywood, C. A., Smith, J. A. C. & Thompson, I. P. (2007) Phytoremediation of mixed-contaminated soil using the hydroaccumulator plant *Alyssum Lesbiacum* : Evidence of histidine as a measure of phytoextractable nickel. *Environmental Pollution*, 147, 74-82.
- Smith, R. & Martell, A. G. (1976) Critical stability constants. *Inorganics complexes*. Plenum Press ed. New York, N.Y., États-Unis.
- Stasiuk, E. N. B. & Schramm, L. L. (1996) The temperature dependance of the critical micelle concentrations of foams-forming surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 178, 324-

333.

- Stumm, W. & Morgan, J. (1996) *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*, NY, États-Unis, J. Wiley. ISBN : 978-0-471-51185-4, 1022p.
- Sun, B., Zhao, F. J., Lombi, E. & Mcgrath, S. P. (2001) Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution*, 113, 111-120.
- Szpyrkowicz, L., Radaelli, M., Bertini, S., Daniele, S. & Casarin, F. (2007) Simultaneous removal of metals and organic compounds from a heavily polluted soil. *Electrochimica Acta*, 52, 3386-3392.
- Thompson, E. E., Fenton, D. L. & Welch, C. E. (1999) Metal recovery apparatus US, US5,873,986.
- Transfert-Environnement (2000) L'industrie de l'environnement de la région de Québec, Gouvernement du Québec, Recyc-Québec, Québec, R-SPEQM2.doc/00-10-02, 39p.
- Usepa (1999) Treatment Technologies for site clean-up : annual status report, EPA-542-R99-001, 8.
- Usepa (2004) Treatment Technologies for site clean-up : annual status report, Cincinnati, OH, USA, EPA-542-R-03-009, 50p.
- Usepa (2007a) About brownfields, Superfund program, Superfund Program, Access, <http://www.epa.gov/swerosps/bf/about.htm> - 27 aout 2007.
- Usepa (2007b) Superfund site information, Superfund program, Superfund Program, Access, <http://cfpub.epa.gov/supercpad/cursites/srchrslt.cfm>
start=1&CFID=1362229&CFTOKEN=54460418&jsessionid=6630854e174f1a5475a3TR6030663
0c230 - 27 aout 2007.
- Van Deuren, J., Lloyd, T., Chhetry, S., Liou, R. & Peck, J. (2002) Remediation technologies screening matrix and reference guide -version 4.0, <http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-19.html> -
- Vanbenschoten, J. E., Matsumoto, M. R. & Young, W. H. (1997) Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 123, 217-224.
- Vanthuyne, M., Maes, A. & Cauwenberg, P. (2003) The use of flotation techniques in the remediation of heavy metal contaminated sediments and soils : an overview of controlling factors. *Minerals*

Engineering, 16, 1131-1141.

- Vik, E. A. & Bardos, P. (2002) Remediation of contaminated land - technology implementation in Europe, Umweltbundesamt - Federal Environment Agency, Clarinet - the Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies in Europe, Vienne, Austria, 174p.
- Wixon, B. G. & Davies, B. E. (1993) Lead in soil, recommended guidelines, Rapport préparé pour Society for Environmental Geochemistry and Health "Lead in soil" Task force USEPA, Reviews, S., 132p.
- Yeom, I. T., Ghosh, M. M. & Cox, C. D. (1996) Kinetic aspects of surfactant solubilization of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 30, 1589-1595.
- Yeom, I. T., Ghosh, M. M., Cox, C. D. & Robinson, K. G. (1995) Micellar Solubilization of Polynuclear Aromatic-Hydrocarbons in Coal Tar-Contaminated Soils. *Environmental Science & Technology*, 29, 3015-3021.
- Zeng, Q. R., Sauve, S., Allen, H. E. & Hendershot, W. H. (2005) Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils. *Environmental Pollution*, 133, 225-231.
- Zhang, L., Somasundaran, P., Osokov, P. & Chou, C. (2001) Flotation of hydrophobic contaminants from soil. *Colloids and surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, 235-246.
- Zhang, W., Tsang, D. C. W. & Lo, I. M. C. (2007) Removal of Pb and MDF from contaminated soils by EDTA- and SDS-enhanced washing. *Chemosphere*, 66, 2025-2034.
- Zhao, B. W., Zhu, L. Z. & Gao, Y. Z. (2005a) A novel solubilization of phenanthrene using Winsor I microemulsion-based sodium castor oil sulfate. *Journal of Hazardous Materials*, 119, 205-211.
- Zhao, B. W., Zhu, L. Z., Li, W. & Chen, B. L. (2005b) Solubilization and biodegradation of phenanthrene in mixed anionic-nonionic surfactant solutions. *Chemosphere*, 58, 33-40.
- Zheng, X. J., Blais, J. F., Mercier, G., Bergeron, M. & Drogui, P. (2007) PAH removal from spiked municipal wastewater sewage sludge using biological, chemical and electrochemical treatments. *Chemosphere*, 68, 1143-1152.

Références

- Zheng, Z. M. & Obbard, J. P. (2002) Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system. *Water Research*, 36, 2667-2672.
- Zhou, W. J. & Zhu, L. Z. (2004) Solubilization of pyrene by anionic-nonionic mixed surfactants. *Journal of Hazardous Materials*, 109, 213-220.
- Zhou, W. J. & Zhu, L. Z. (2005) Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by anionic-nonionic mixed surfactant. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 255, 145-152.
- Zhu, L. Z. & Feng, S. L. (2003) Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nomonic surfactants. *Chemosphere*, 53, 459-467.

ANNEXE A

**Caractérisation du sol PALSIN et analyses des HAP/métaux lors de la
sélection de conditions optimales
(essais réalisés en erlenmeyer)**

Annexe A1 : Synthèse des conditions opératoires testées

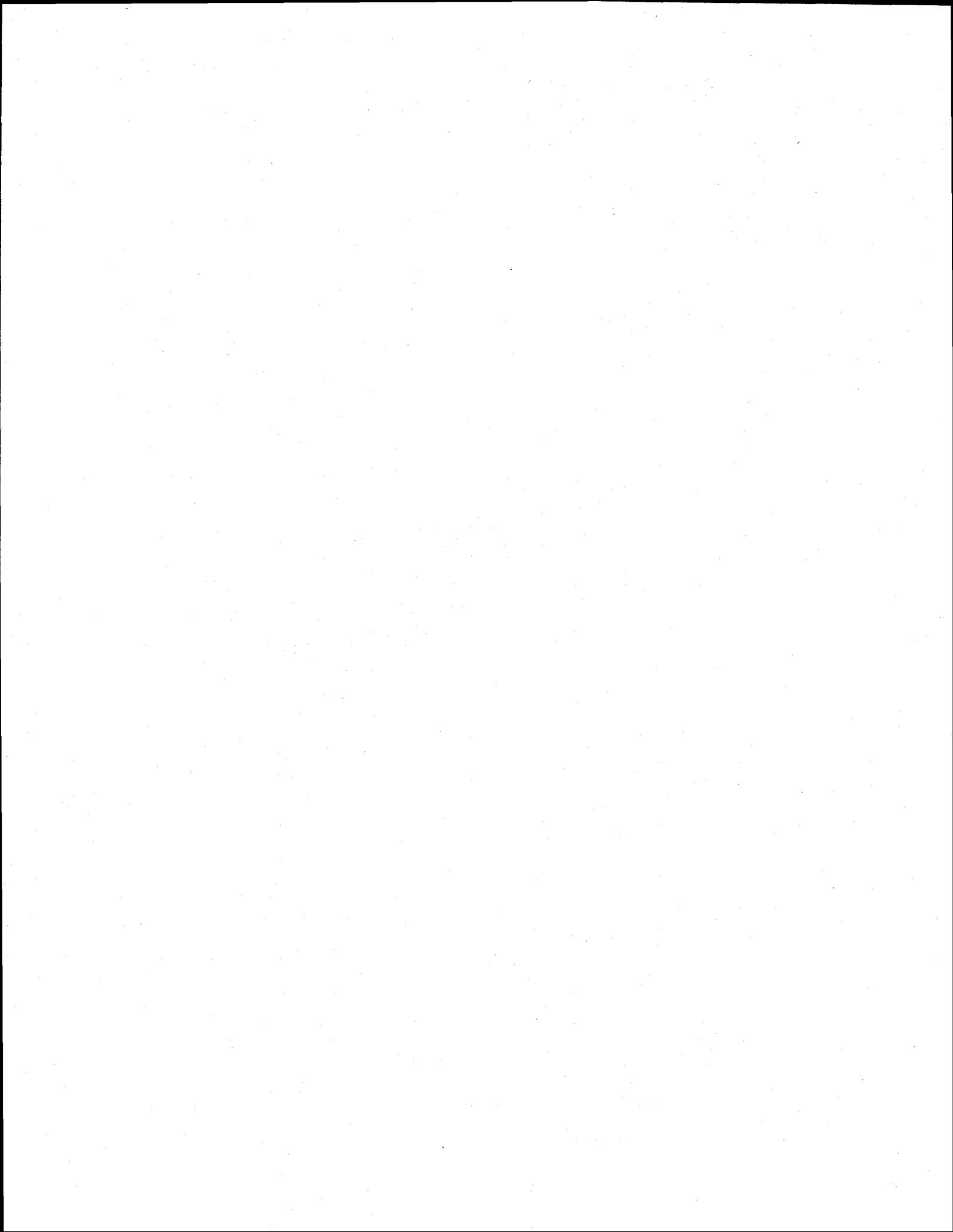
n0	Échantillon	Surfactant	Concentration			pH	Séparation
			(% p/p)	NaCl (M)	EDTA (N)		
1	TW 0.1	-	-	-	-	-	Filtration W934-AH
2	TW 0.2	-	-	-	-	-	Filtration W934-AH
3	TW 0.3	-	-	-	-	-	Filtration W934-AH
4	TW 1.1	TW80	0,25	-	-	-	Filtration W934-AH
5	TW 1.2	TW80	0,25	-	-	-	Filtration W934-AH
6	TW 1.3	TW80	0,25	-	-	-	Filtration W934-AH
7	TW 2.1	TW80	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
8	TW 2.2	TW80	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
9	TW 2.3	TW80	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
10	TW 3.1	TW80	0,75	-	-	-	Filtration W934-AH
11	TW 3.2	TW80	0,75	-	-	-	Filtration W934-AH
12	TW 3.3	TW80	0,75	-	-	-	Filtration W934-AH
13	TW 4.1	TW80	1	-	-	-	Filtration W934-AH
14	TW 4.2	TW80	1	-	-	-	Filtration W934-AH
15	TW 4.3	TW80	1	-	-	-	Filtration W934-AH
16	TW 5.1	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 500g
17	TW 5.2	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 500g
18	TW 5.3	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 500g
19	TW 6.1	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 1000g
20	TW 6.2	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 1000g
21	TW 6.3	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 1000g
22	TW 7.1	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 1500g
23	TW 7.2	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 1500g
24	TW 7.3	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 1500g
25	TW 8.1	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 2000g
26	TW 8.2	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 2000g
27	TW 8.3	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 2000g
28	TW 9.1	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 3000g
29	TW 9.2	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 3000g
30	TW 9.3	TW80	1	-	-	-	Centrifugation 3000g

Annexe A1 : Synthèse des conditions opératoires testées

n0	Échantillon	Surfactant	Concentration			pH	Séparation
			(% p/p)	NaCl (M)	EDTA (N)		
31	BJ0.1	-	-	-	-	-	Filtration W934-AH
32	BJ0.2	-	-	-	-	-	Filtration W934-AH
33	BJ0.3	-	-	-	-	-	Filtration W934-AH
34	BJ 1.1	BJ35	0,25	-	-	-	Filtration W934-AH
35	BJ 1.2	BJ35	0,25	-	-	-	Filtration W934-AH
36	BJ 1.3	BJ35	0,25	-	-	-	Filtration W934-AH
37	BJ 2.1	BJ35	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
38	BJ 2.2	BJ35	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
39	BJ 2.3	BJ35	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
40	BJ 3.1	BJ35	0,75	-	-	-	Filtration W934-AH
41	BJ 3.2	BJ35	0,75	-	-	-	Filtration W934-AH
42	BJ 3.3	BJ35	0,75	-	-	-	Filtration W934-AH
43	BJ 4.1	BJ35	1	-	-	-	Filtration W934-AH
44	BJ 4.2	BJ35	1	-	-	-	Filtration W934-AH
45	BJ 4.3	BJ35	1	-	-	-	Filtration W934-AH
46	CAS 0-1	CAS	-	-	-	-	Filtration W934-AH
47	CAS 0-2	CAS	-	-	-	-	Filtration W934-AH
48	CAS 0-3	CAS	-	-	-	-	Filtration W934-AH
49	CAS1.1	CAS	0,25	-	-	-	Filtration W934-AH
50	CAS1.2	CAS	0,25	-	-	-	Filtration W934-AH
51	CAS1.3	CAS	0,25	-	-	-	Filtration W934-AH
52	CAS2.1	CAS	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
53	CAS2.2	CAS	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
54	CAS2.3	CAS	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
55	CAS3.1	CAS	0,75	-	-	-	Filtration W934-AH
56	CAS3.2	CAS	0,75	-	-	-	Filtration W934-AH
57	CAS3.3	CAS	0,75	-	-	-	Filtration W934-AH
58	CAS4.1	CAS	1	-	-	-	Filtration W934-AH
59	CAS4.2	CAS	1	-	-	-	Filtration W934-AH
60	CAS4.3	CAS	1	-	-	-	Filtration W934-AH

Annexe A1 : Synthèse des conditions opératoires testées

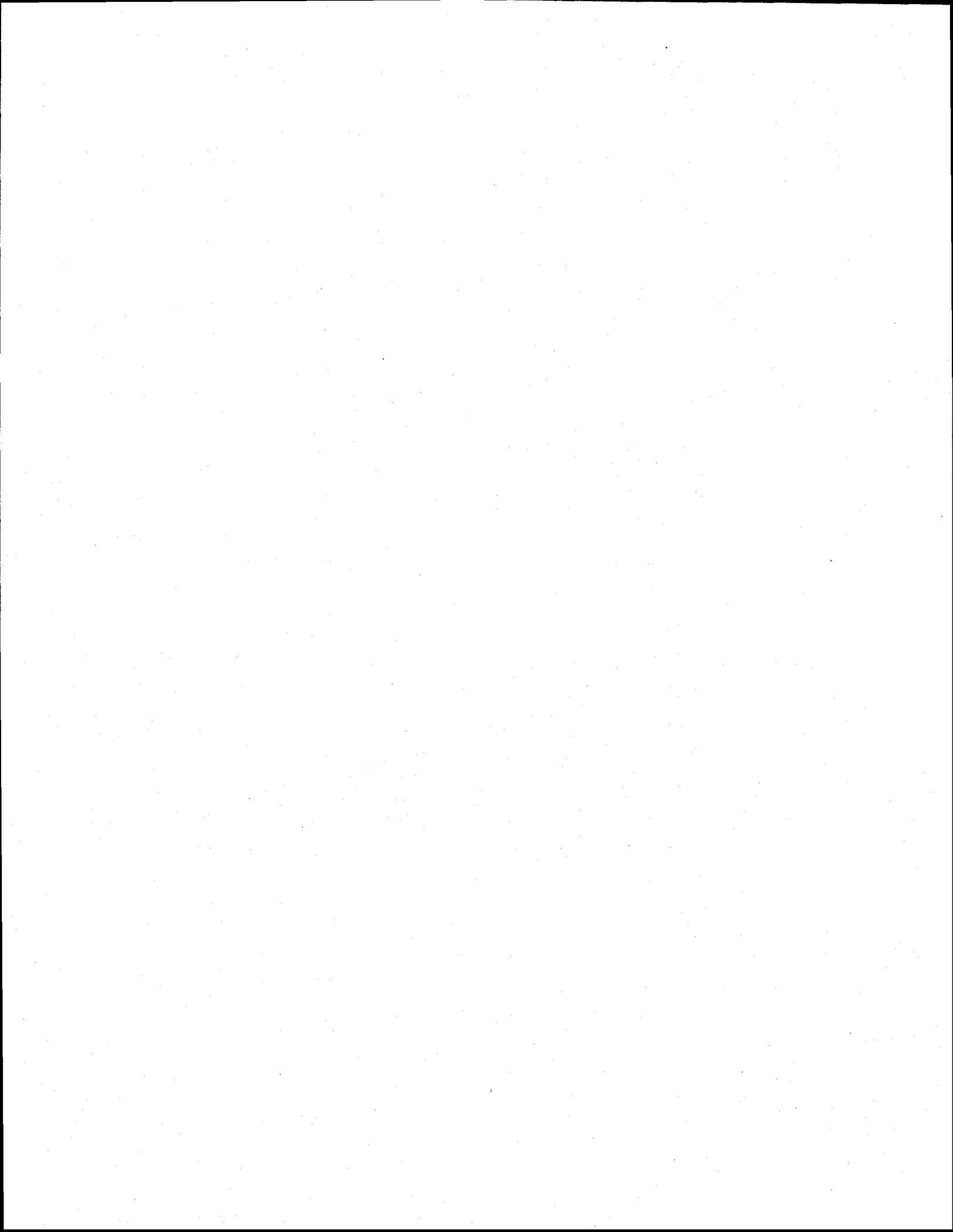
n0	Échantillon	Surfactant	Concentration			pH	Séparation
			(% p/p)	NaCl (M)	EDTA (N)		
61	BW 1.1	BW	0,25	-	-	-	Filtration W934-AH
62	BW 1.2	BW	0,25	-	-	-	Filtration W934-AH
63	BW 1.3	BW	0,25	-	-	-	Filtration W934-AH
64	BW 2.1	BW	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
65	BW 2.2	BW	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
66	BW 2.3	BW	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
67	BW 3.1	BW	0,75	-	-	-	Filtration W934-AH
68	BW 3.2	BW	0,75	-	-	-	Filtration W934-AH
69	BW 3.3	BW	0,75	-	-	-	Filtration W934-AH
70	BW 4.1	BW	1	-	-	-	Filtration W934-AH
71	BW 4.2	BW	1	-	-	-	Filtration W934-AH
72	BW 4.3	BW	1	-	-	-	Filtration W934-AH
73	MxT 0.1	-	-	-	-	-	Filtration W934-AH
74	MxT 0.2	-	-	-	-	-	Filtration W934-AH
75	MxT 0.3	-	-	-	-	-	Filtration W934-AH
76	MxT 1.1	CAS	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
77	MxT 1.2	CAS	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
78	MxT 1.3	CAS	0,5	-	-	-	Filtration W934-AH
79	MxT 2.1	CAS	0,5	-	-	2	Filtration W934-AH
80	MxT 2.2	CAS	0,5	-	-	2	Filtration W934-AH
81	MxT 2.3	CAS	0,5	-	-	2	Filtration W934-AH
82	MxT 3.1	CAS	0,5	-	-	3	Filtration W934-AH
83	MxT 3.2	CAS	0,5	-	-	3	Filtration W934-AH
84	MxT 3.3	CAS	0,5	-	-	3	Filtration W934-AH
85	MxT 4.1	CAS	0,5	5,5	-	3	Filtration W934-AH
86	MxT 4.2	CAS	0,5	5,5	-	3	Filtration W934-AH
87	MxT 4.3	CAS	0,5	5,5	-	3	Filtration W934-AH
88	MxT 5.1	CAS	0,5	-	0,025	-	Filtration W934-AH
89	MxT 5.2	CAS	0,5	-	0,025	-	Filtration W934-AH
90	MxT 5.3	CAS	0,5	-	0,025	-	Filtration W934-AH



Annexe 2 : Caractérisation PALSIN

Échantillon	mg/Kg														
	NPN	ACN	FLU	PHE	ATN	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	HAP
TW1	2,7	4,2	5,3	36,2	6,50	60,2	55,9	41,9	40,1	59,7	37,6	27,7	7,58	16,0	402
BJ1	3,3	3,9	4,7	33,4	9,22	29,7	36,5	18,2	17,3	28,3	14,3	12,2	2,92	8,80	223
BJ2	1,7	3,4	4,2	32,6	8,72	30,6	40,3	19,2	18,2	32,5	16,6	15,0	3,68	11,1	238
BJ3	1,9	4,2	6,5	48,4	13,4	36,5	52,1	26,8	25,4	46,3	16,6	19,9	5,55	14,0	318
BW1	3,8	6,1	7,8	57,5	16,0	91,6	72,6	51,1	46,2	69,2	44,0	31,8	5,13	20,5	523
BW2	3,0	5,4	6,8	52,3	14,6	84,9	66,2	47,2	42,7	64,7	41,0	31,6	4,80	19,6	485
BW3	2,4	4,9	6,1	52,0	13,7	89,4	70,5	49,7	44,7	66,1	42,3	31,1	4,47	19,4	497
CAS1	3,8	6,1	7,8	57,5	16,0	91,6	72,6	51,1	46,2	69,2	44,0	31,8	5,1	20,5	585
CAS2	3,0	5,4	6,8	52,3	14,6	84,9	66,2	47,2	42,7	64,7	41,0	31,6	4,8	19,6	830
CAS3	2,4	4,9	6,1	52,0	13,7	89,4	70,5	49,7	44,7	66,1	42,3	31,1	4,5	19,4	531
CTG1	4,2	6,9	9,3	62,8	17,4	91,1	74,5	49,3	46,0	73,1	45,2	49,5	12,6	43,1	585
CTG2	-	-	9,8	87,3	25,1	120	111	78,4	73,2	114	66,6	65,4	17,2	49,0	817
CTG3	3,5	6,8	7,7	57,6	15,8	84,0	68,6	47,5	43,5	67,7	42,2	41,2	11,5	33,2	531
MXT1	1,8	4,1	5,3	45,9	12,3	85,3	68,3	47,9	69,0	-	-	42,9	12,6	30,4	426
MXT2	2,7	5,1	6,7	54,1	14,2	95,0	76,5	53,3	74,2	-	-	43,8	10,2	29,6	465
MXT3	3,8	6,5	8,7	67,0	19,2	114	94,5	63,5	89,0	-	-	56,4	11,6	38,5	573
Moyenne	2,9	5,2	6,9	53,1	14,4	79,9	68,6	46,4	47,7	63,2	38,0	35,2	7,8	24,5	502
Ecart type	0,8	1,1	1,6	13,4	4,3	26,9	18,1	15,0	19,9	20,9	14,4	14,2	4,2	11,6	168,6
CV	27%	22%	23%	25%	30%	34%	26%	32%	42%	33%	38%	40%	54%	47%	34%

Échantillon	mg/Kg																	
	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Zn
CAS1	37,6	1 396	38 282	4,5	332	281	43 225	16 499	5 309	763	10,4	15 102	84,5	1 470	1 433	1 620	44,7	1 334
CAS2	31,4	1 311	37 262	4,4	322	269	39 822	15 832	4 537	723	9,2	14 765	80,3	1 294	1 352	1 304	9,7	1 205
CAS3	35,9	1 320	38 748	4,3	317	273	41 078	15 545	4 485	694	8,2	14 633	80,6	1 364	1 338	1 506	41,8	1 249
MXT1	32,9	1 319	39 559	4,4	252	224	38 699	15 786	4 721	719	10,2	15 307	82,2	1 368	1 320	1 787	12,3	1 218
MXT2	31,7	1 348	39 395	4,7	257	228	39 640	15 857	4 781	731	8,5	15 562	83,3	1 327	1 351	1 727	19,1	1 220
MXT3	33,5	1 323	38 414	4,4	253	220	38 064	15 054	4 416	709	8,2	14 811	79,5	1 274	1 335	1 764	34,0	1 189
Moyenne	33,8	1336	38610	4,5	289	249	40088	15762	4708	723	9,1	15030	81,7	1350	1355	1618	26,9	1236
Ecart type	2,5	32,2	836,4	0,1	38,5	27,8	1850,4	470,1	325,8	23,4	1,0	357,8	2,0	69,6	40,0	185,9	15,2	52,1
CV	7%	2%	2%	3%	13%	11%	5%	3%	7%	3%	11%	2%	2%	5%	3%	11%	57%	4%



Annexe A3 : Synthèse des analyses HAP effectuées par GC-MS

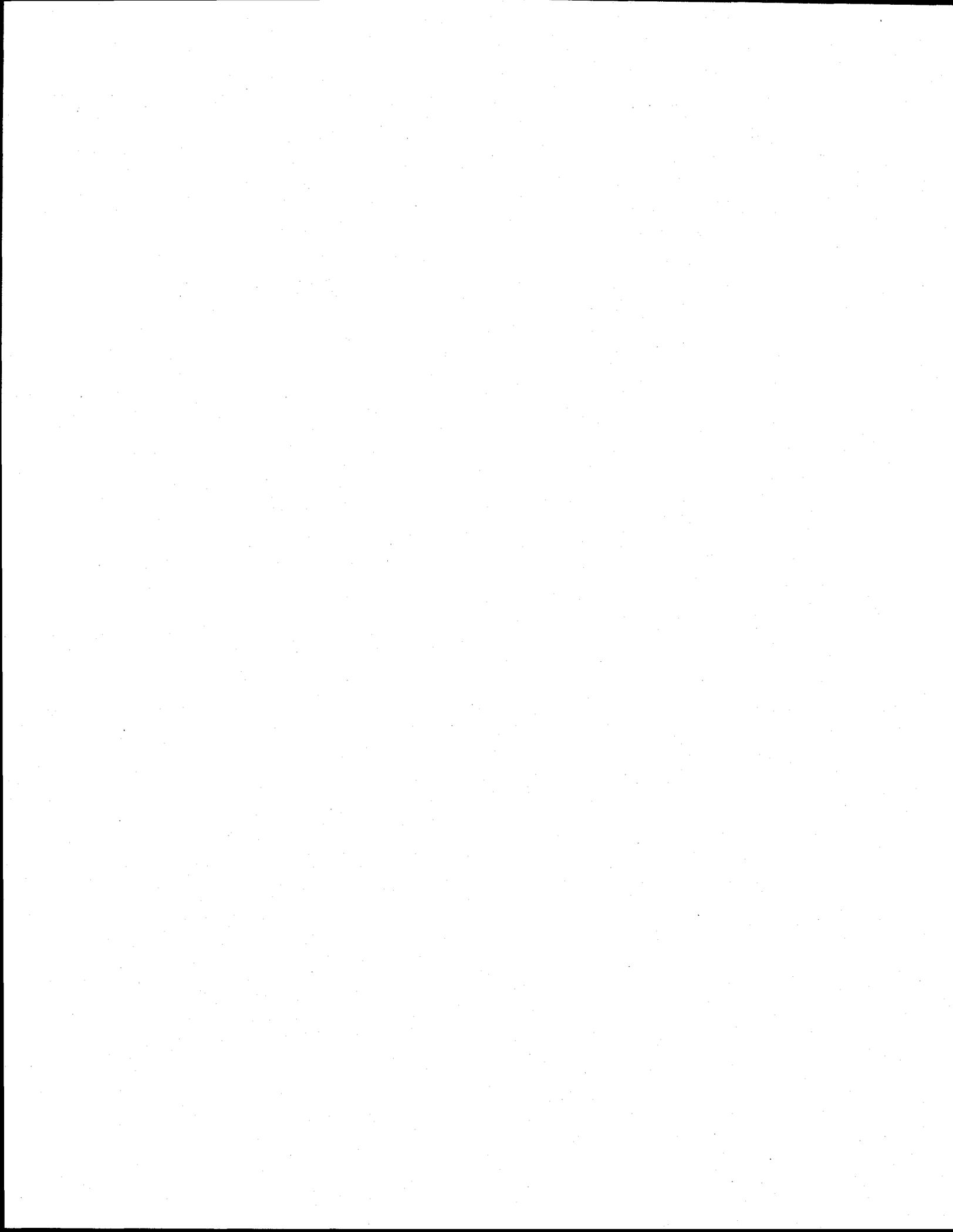
n0	Échantillon	mg/Kg														
		NPN	ACN	FLU	PHE	ATN	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	HAP
1	TW 0.1	2,22	4,17	5,28	43,61	11,67	75,00	54,45	35,00	33,06	49,17	28,33	20,28	5,56	13,61	381,40
2	TW 0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	TW 0.3	4,07	6,78	46,95	11,94	11,94	70,29	51,02	33,11	31,21	45,87	26,60	21,44	5,43	13,57	380,22
4	TW 1.1	2,71	4,61	6,23	46,62	12,47	71,01	51,50	34,96	33,61	46,89	26,02	15,18	4,07	9,76	365,62
5	TW 1.2	3,52	4,78	6,03	42,49	11,82	62,10	45,51	28,91	27,91	39,98	22,38	12,07	3,77	9,05	320,32
6	TW 1.3	2,60	3,90	4,94	37,94	10,40	67,31	49,38	32,74	31,19	46,52	26,51	16,89	4,16	10,40	344,86
7	TW 2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	TW 2.2	1,49	1,74	1,99	11,20	3,98	20,67	15,69	11,20	10,21	16,93	9,21	5,73	2,49	4,73	117,27
9	TW 2.3	1,75	3,00	3,75	26,03	6,51	42,29	30,78	20,27	19,27	28,78	15,77	8,01	2,25	5,76	214,21
10	TW 3.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	TW 3.2	2,04	2,55	2,80	18,10	5,86	33,65	24,98	16,83	16,06	24,47	14,53	8,92	3,06	6,37	180,25
12	TW 3.3	1,32	1,85	2,37	13,46	3,69	24,27	18,20	11,87	11,61	19,26	10,55	5,54	-	4,75	128,75
13	TW 4.1	9,13	9,39	12,88	96,36	27,65	-	-	63,88	61,74	87,77	49,39	36,77	10,74	22,55	488,24
14	TW 4.2	5,12	6,65	7,17	50,17	22,27	83,70	75,51	68,85	62,20	93,17	59,38	37,88	9,98	24,83	606,87
15	TW 4.3	3,49	7,78	11,00	88,84	25,23	-	-	59,86	58,51	83,74	48,05	35,70	10,47	23,08	455,77
16	TW 5.1	1,71	3,29	4,28	28,32	7,48	50,23	37,41	23,51	21,11	33,67	20,31	16,83	2,03	13,89	264,07
17	TW 5.2	12,29	12,56	15,52	135,49	32,27	163,57	123,17	75,63	67,25	95,58	60,36	51,49	6,43	40,40	892,03
18	TW 5.3	1,87	2,83	3,73	21,86	6,13	37,05	27,19	17,06	14,93	24,79	14,39	11,99	1,57	9,86	195,24
19	TW 6.1	3,18	7,55	9,00	79,19	23,31	165,52	127,12	84,48	73,62	110,17	70,18	59,06	7,52	46,08	865,98
20	TW 6.2	3,28	7,37	8,70	75,50	21,50	151,26	115,17	78,57	69,10	102,38	65,01	53,24	6,07	41,46	798,62
21	TW 6.3	2,10	5,70	6,92	56,17	16,77	119,00	89,98	59,37	52,18	78,27	50,58	41,26	4,02	33,01	615,34
22	TW 7.1	6,90	9,98	11,20	86,13	22,65	130,19	97,58	63,72	56,01	82,14	53,02	43,31	5,05	33,60	701,48
23	TW 7.2	3,17	6,25	7,19	57,76	15,37	111,79	83,78	55,52	48,58	74,61	-	39,41	3,74	30,74	537,92
24	TW 7.3	15,32	24,95	34,59	349,35	82,27	349,60	327,86	229,53	205,81	323,41	191,23	172,70	5,34	122,05	2434,01
25	TW 8.1	5,09	10,63	11,72	87,40	21,85	129,51	95,66	60,76	54,36	76,21	47,97	38,64	4,16	29,84	673,80
26	TW 8.2	4,28	8,20	9,08	74,49	18,95	114,98	86,43	53,73	48,02	69,04	44,38	35,30	3,50	27,51	597,91
27	TW 8.3	4,75	9,56	11,23	89,86	22,46	118,59	90,90	53,55	47,80	67,65	44,15	34,74	4,47	26,91	626,63
28	TW 9.1	2,45	5,74	6,96	54,36	15,20	103,56	77,03	49,20	43,28	64,40	40,45	32,46	4,20	25,50	524,79
29	TW 9.2	1,95	5,13	6,93	56,19	17,19	114,42	81,07	53,36	47,98	67,73	43,87	34,12	3,80	26,17	559,91
30	TW 9.3	9,13	10,94	15,48	124,10	31,22	151,58	113,96	70,45	62,45	86,73	54,71	43,50	5,10	33,36	812,71

Annexe A3 : Synthèse des analyses HAP effectuées par GC-MS

n0	Échantillon	mg/Kg														
		NPN	ACN	FLU	PHE	ATN	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	HAP
31	BJ 0.1	1,26	2,84	4,37	27,03	7,65	42,05	38,37	17,61	16,79	25,20	14,17	11,41	2,48	9,01	220,26
32	BJ 0.2	2,21	4,60	5,65	43,03	11,83	51,02	53,85	23,40	21,84	32,89	18,45	14,63	3,20	11,48	298,09
33	BJ 0.3	0,66	1,61	2,64	15,32	4,75	26,72	21,63	11,46	10,59	14,81	8,45	5,33	1,37	4,28	129,63
34	BJ 1.1	0,32	1,07	2,14	10,69	3,74	21,34	16,82	10,37	9,60	13,42	7,73	6,15	1,42	4,38	109,19
35	BJ 1.2	2,70	3,84	4,93	30,89	8,82	46,20	44,67	21,85	20,37	30,70	17,29	13,86	3,06	10,25	259,44
36	BJ 1.3	1,43	3,37	4,59	31,30	8,90	45,63	44,01	21,67	19,83	28,42	15,62	11,52	2,43	7,99	246,72
37	BJ 2.1	3,21	6,13	7,60	49,51	13,97	45,67	50,40	26,23	24,14	37,16	19,49	17,75	3,63	10,71	315,59
38	BJ 2.2	7,74	11,92	13,75	96,50	26,23	70,53	88,07	47,26	43,67	70,63	35,01	29,51	7,23	20,96	569,00
39	BJ 2.3	3,23	6,54	8,72	68,24	20,27	65,94	79,07	41,10	38,07	61,21	30,71	24,86	5,44	17,63	471,04
40	BJ 3.1	1,61	3,61	4,74	31,07	9,21	42,70	41,36	20,35	18,40	25,75	14,35	10,77	2,32	7,56	233,78
41	BJ 3.2	0,93	2,19	3,28	21,42	6,30	35,07	31,07	16,05	14,54	20,38	11,64	9,15	1,94	6,68	180,64
42	BJ 3.3	1,34	2,86	4,06	28,64	7,86	40,10	36,93	18,00	16,37	21,70	11,84	7,76	1,72	5,60	204,78
43	BJ 4.1	1,38	3,33	4,61	32,04	8,97	43,96	43,47	20,84	19,12	28,42	15,84	12,12	2,61	9,12	245,85
44	BJ 4.2	1,19	2,81	4,12	26,55	7,73	41,79	36,45	17,97	16,34	23,23	12,94	10,18	2,19	7,30	210,81
45	BJ 4.3	1,78	3,53	4,69	32,82	9,38	48,12	50,17	25,59	23,86	38,42	21,39	18,95	3,85	13,42	295,97
46	CAS 0-1	4,18	8,15	9,98	68,78	18,88	113,56	85,78	59,07	53,14	79,57	50,44	38,57	14,75	29,40	634,28
47	CAS 0-2	5,48	-	22,71	197,06	56,64	253,70	218,20	145,12	134,68	196,80	119,80	114,84	29,75	93,70	1588,49
48	CAS 0-3	3,34	6,18	8,47	70,57	21,04	145,50	114,71	82,12	75,19	112,14	71,34	62,61	18,22	55,43	846,85
49	CAS1.1	2,88	4,32	6,29	39,05	11,27	70,49	53,46	36,95	32,76	51,63	32,50	21,23	11,40	19,92	394,13
50	CAS1.2	6,74	13,43	9,59	60,16	16,08	90,24	67,42	46,67	42,01	64,31	42,01	47,45	11,64	42,01	559,75
51	CAS1.3	4,21	13,40	18,03	127,23	36,31	182,09	146,56	96,40	87,52	127,49	78,90	69,75	17,76	54,34	1059,97
52	CAS2.1	2,26	3,29	5,19	29,05	8,56	57,59	43,06	32,43	28,53	47,21	30,61	25,94	8,15	21,01	342,88
53	CAS2.2	2,47	4,23	6,30	37,05	10,08	61,25	46,38	32,01	28,23	45,39	29,49	28,23	7,28	24,70	363,10
54	CAS2.3	1,49	6,38	9,42	66,19	18,05	112,24	85,81	59,39	53,63	79,80	50,23	40,29	12,87	35,58	631,38
55	CAS3.1	5,62	9,69	12,05	83,52	21,68	122,61	94,76	64,78	58,09	85,40	53,54	42,56	11,24	35,87	701,42
56	CAS3.2	4,52	9,48	10,70	36,39	9,83	60,83	45,69	31,88	28,16	43,03	26,03	40,51	8,39	12,22	367,66
57	CAS3.3	39,48	22,38	33,95	281,66	-	354,59	264,06	145,61	136,56	207,47	115,93	93,30	23,64	60,36	1779,00
58	CAS4.1	2,73	5,55	7,29	50,52	13,54	83,60	63,81	43,23	38,28	56,77	34,12	18,75	10,26	15,63	444,09
59	CAS4.2	1,35	4,05	6,13	41,22	12,27	95,69	75,81	53,00	46,86	71,15	43,43	29,44	13,20	22,33	515,93
60	CAS4.3	24,28	-	23,14	149,79	38,57	171,44	135,86	93,56	83,60	119,93	72,90	59,72	17,17	51,26	1041,21

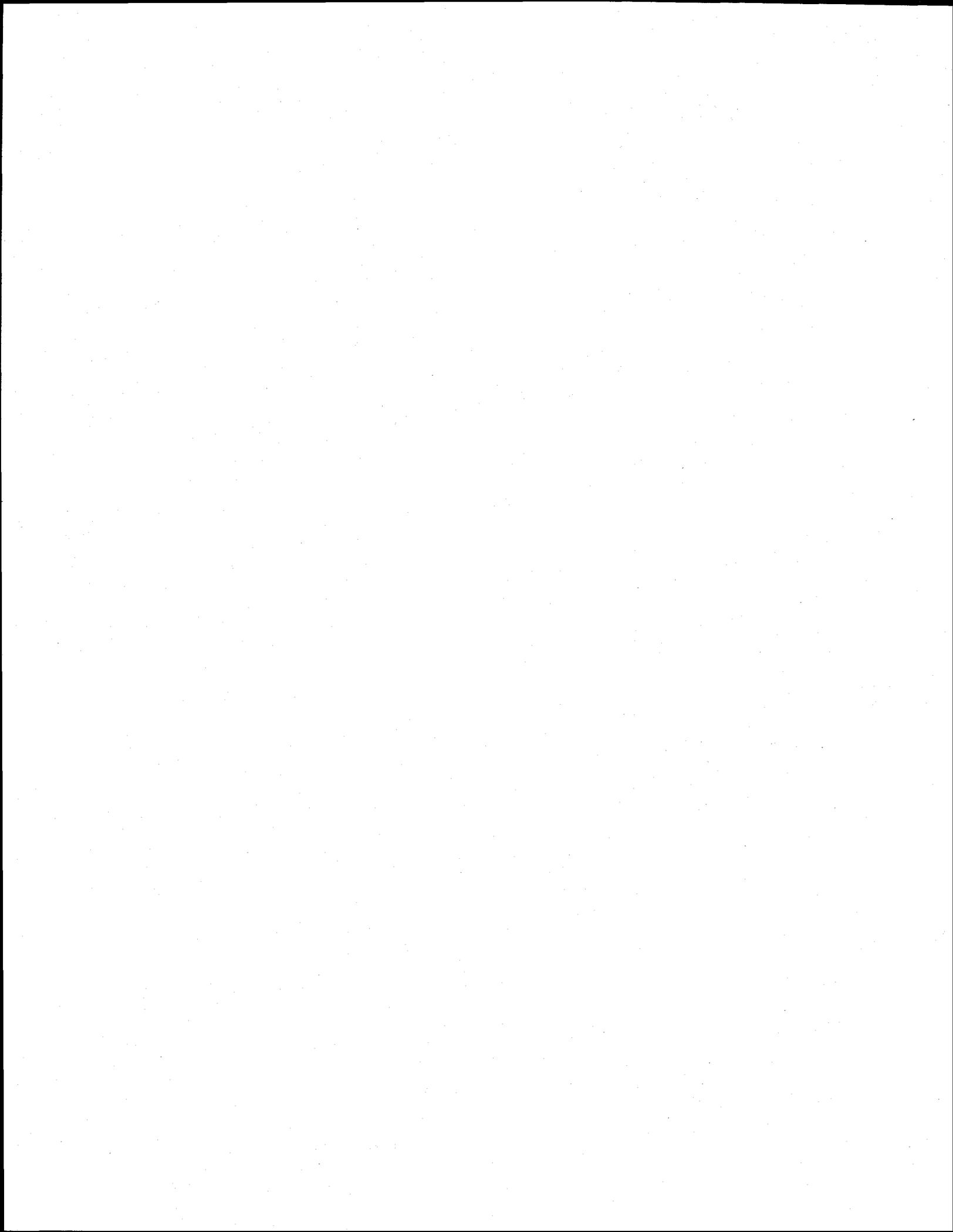
Annexe A3 : Synthèse des analyses HAP effectuées par GC-MS

n0	Échantillon	mg/Kg														
		NPN	ACN	FLU	PHE	ATN	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	HAP
61	BW 1.1	1,95	5,87	-	63,27	21,32	100,71	81,61	51,89	49,90	86,52	54,78	42,39	13,45	34,81	608,48
62	BW 1.2	2,98	3,11	-	31,19	11,03	60,24	51,16	34,00	30,45	54,61	36,70	27,88	8,27	22,58	374,18
63	BW 1.3	2,62	4,01	-	41,63	13,10	62,88	50,86	32,66	30,91	52,20	34,35	26,55	7,60	21,39	380,76
64	BW 2.1	2,45	3,03	-	31,39	10,18	55,88	47,11	30,07	27,93	48,07	32,64	24,12	6,61	19,09	338,58
65	BW 2.2	13,56	13,44	-	107,06	33,97	116,34	96,26	58,02	56,14	95,35	58,81	45,46	14,57	37,18	746,18
66	BW 2.3	3,05	4,02	-	42,38	14,79	69,65	57,82	36,25	35,19	57,68	38,06	29,35	8,70	23,50	420,44
67	BW 3.1	22,48	18,35	-	147,85	51,57	167,72	132,41	84,68	82,42	146,62	84,64	68,57	22,51	55,51	1085,36
68	BW 3.2	2,76	3,56	-	37,43	12,18	54,11	44,20	27,74	26,36	43,37	29,66	21,95	5,95	17,20	326,47
69	BW 3.3	4,01	4,97	-	57,72	18,74	87,89	71,07	46,89	45,28	76,31	48,61	38,42	11,78	29,68	541,36
70	BW 4.1	2,65	3,27	-	31,49	9,39	44,90	37,32	22,94	21,38	35,94	24,66	18,01	4,50	14,38	270,82
71	BW 4.2	3,04	2,65	-	27,41	9,26	47,43	37,79	25,04	24,29	40,60	27,27	20,80	5,77	16,42	287,78
72	BW 4.3	8,73	8,49	-	69,24	21,90	83,32	68,17	43,47	41,85	68,35	44,08	33,96	10,45	26,64	528,65
73	MxT 0.1	2,33	4,52	6,04	39,98	11,51	80,83	59,25	41,71	54,65	-	-	31,64	8,69	21,29	362,43
74	MxT 0.2	1,72	5,60	8,97	69,43	19,84	130,84	98,95	71,79	93,05	-	-	51,72	13,44	35,19	600,55
75	MxT 0.3	3,68	5,38	7,69	53,58	14,90	101,16	75,45	55,02	70,40	-	-	32,92	8,41	20,90	449,50
76	MxT 1.1	2,53	4,95	7,19	50,87	14,38	103,87	75,11	53,53	68,72	-	-	27,70	9,80	16,51	435,17
77	MxT 1.2	2,77	5,31	7,69	56,16	15,64	106,16	78,21	52,57	68,21	-	-	25,39	9,77	14,87	442,75
78	MxT 1.3	2,37	4,25	6,29	43,04	12,33	84,07	61,92	44,30	56,13	-	-	24,16	7,55	15,10	361,53
79	MxT 2.1	5,31	9,32	12,80	92,65	24,76	148,30	111,02	69,00	89,87	-	-	27,55	12,21	12,24	615,03
80	MxT 2.2	4,92	6,15	9,29	63,66	17,21	112,56	83,60	56,55	71,03	-	-	26,23	10,85	15,30	477,35
81	MxT 2.3	2,46	5,30	7,73	52,96	15,17	102,49	76,44	52,96	66,99	-	-	23,48	7,39	14,31	427,70
82	MxT 3.1	3,11	5,91	7,61	63,46	17,01	116,38	86,14	55,90	72,37	-	-	22,14	10,05	12,69	472,77
83	MxT 3.2	2,98	5,59	6,88	58,26	16,08	107,29	78,82	50,88	65,90	-	-	22,41	7,59	13,71	436,38
84	MxT 3.3	1,77	4,55	5,29	32,82	9,79	68,28	49,75	32,29	42,87	-	-	12,70	5,66	9,00	274,79
85	MxT 4.1	2,90	8,87	8,07	57,26	15,32	106,73	80,65	49,20	63,45	-	-	16,67	8,58	10,48	428,17
86	MxT 4.2	2,29	4,33	6,65	42,80	12,23	86,12	63,26	40,93	53,96	-	-	18,08	6,73	11,70	349,06
87	MxT 4.3	3,34	5,97	7,96	53,88	14,86	100,33	74,32	46,18	59,46	-	-	16,99	6,87	10,62	400,80
88	MxT 5.1	2,19	4,78	6,79	49,57	13,84	96,36	71,45	46,55	61,39	-	-	25,92	8,13	15,60	402,56
89	MxT 5.2	3,52	5,07	7,51	52,86	14,76	102,50	76,74	51,52	67,08	-	-	22,81	9,26	13,68	427,30
90	MxT 5.3	2,33	4,45	6,29	46,16	12,36	85,80	63,18	41,27	53,39	-	-	19,82	5,76	12,12	352,94



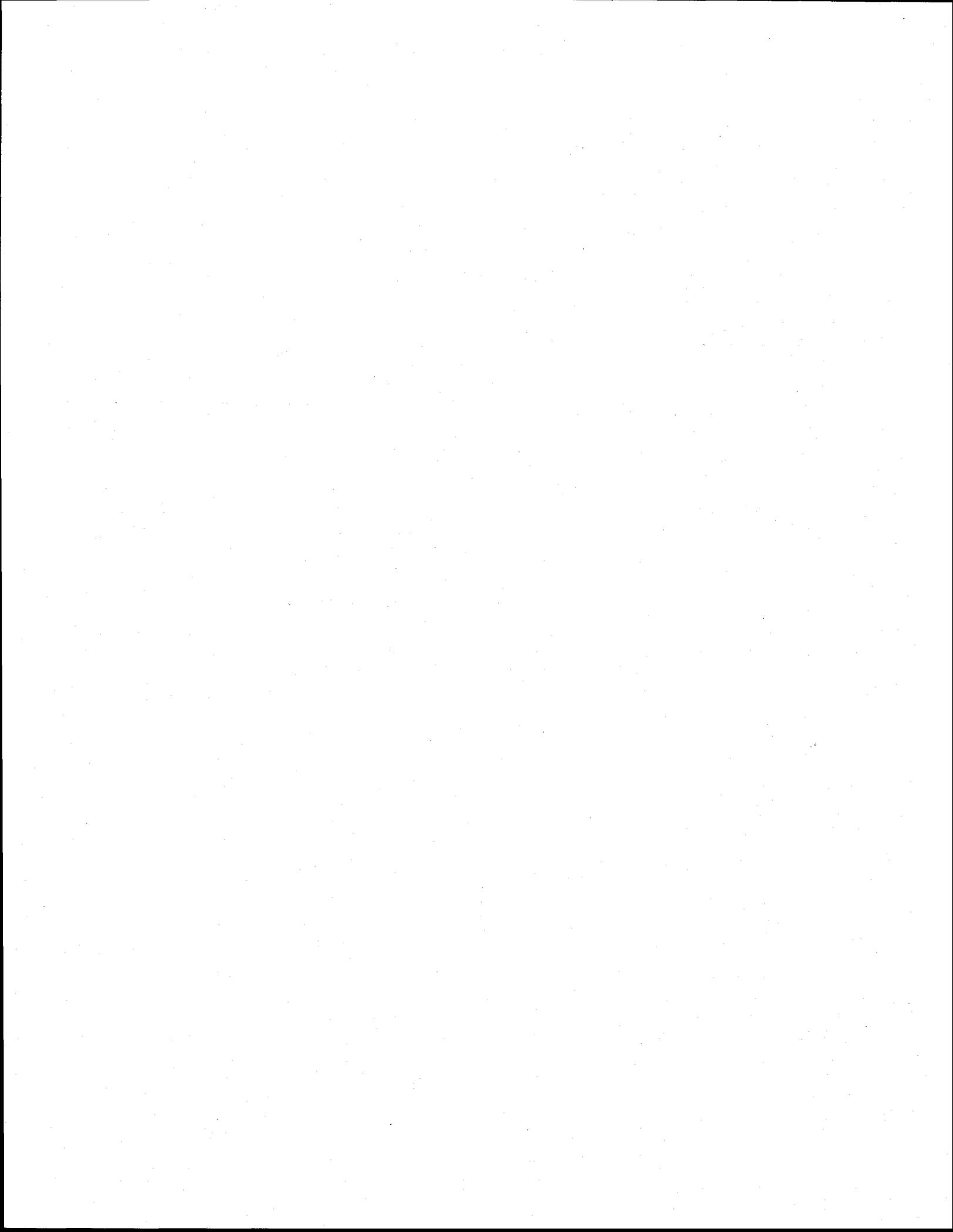
Annexe A4 : Synthèse des analyses métaux effectuées par ICP-AES

Échantillon	mg/Kg																	
	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Zn
CAS 0.1	39,9	1 436	41 448	4,5	351	244	46 962	16 864	7 082	796	12,0	14 574	95,6	1 648	1 567	1 444	19,3	1 331
CAS 0.2	44,4	1 462	40 339	4,1	333	240	46 000	17 991	6 534	782	11,9	15 360	86,6	1 682	1 521	1 435	21,1	1 316
CAS 0.3	36,8	1 458	37 571	4,1	511	225	42 618	16 841	5 491	733	11,5	15 078	84,9	1 466	1 354	1 591	10,8	1 211
CAS 1.1	36,6	1 419	38 135	4,0	406	228	45 404	17 462	6 462	738	12,0	15 936	86,4	1 598	1 383	1 346	9,0	1 209
CAS 1.2	28,2	1 289	33 210	4,1	519	194	38 923	16 743	5 596	640	9,7	16 151	80,8	1 288	1 215	1 160	7,6	1 196
CAS 1.3	41,0	1 380	38 938	4,1	285	241	44 617	16 699	6 269	762	11,0	14 593	84,9	1 558	1 442	1 410	2,3	1 375
CAS 2.1	41,5	1 369	33 296	4,9	551	217	39 431	17 024	5 499	660	11,0	15 291	84,2	1 458	1 331	1 300	25,5	1 165
CAS 2.2	42,1	1 406	43 090	6,3	415	240	45 901	17 905	6 412	782	12,5	14 919	87,1	1 579	1 435	1 573	41,9	1 223
CAS 2.3	41,1	1 382	34 842	4,2	522	244	41 179	17 190	6 068	693	11,1	14 827	91,9	1 539	1 371	1 456	7,9	1 273
CAS 3.1	47,8	1 471	39 992	4,6	427	312	45 544	17 417	6 485	832	12,7	14 926	93,5	1 663	1 546	1 782	38,3	1 356
CAS 3.2	40,2	1 387	38 933	3,9	546	224	41 740	17 324	6 267	702	10,2	15 837	87,7	1 525	1 385	1 449	34,0	1 226
CAS 3.3	26,1	1 403	36 027	5,2	386	189	39 066	18 433	5 423	692	9,8	17 665	77,4	1 345	1 142	1 326	21,3	1 028
CAS 4.1	38,8	1 396	35 356	4,6	479	261	39 876	16 029	5 357	721	10,3	14 121	91,1	1 527	1 496	1 948	5,1	1 300
CAS 4.2	34,7	1 310	38 698	4,1	421	191	42 122	17 325	5 758	722	14,1	16 534	111	1 371	1 197	1 533	31,5	1 063
CAS 4.3	35,9	1 324	32 653	3,9	587	205	38 220	17 920	5 915	640	11,0	17 247	79,3	1 346	1 161	1 621	36,5	1 079
MxT 0.1	38,0	1 403	38 709	4,4	414	231	43 328	17 277	6 308	747	12,0	15 616	84,0	1 518	1 420	1 562	14,7	1 223
MxT 0.2	35,7	1 334	33 886	4,2	640	241	42 346	17 475	5 740	699	12,0	16 973	96,1	1 401	1 206	1 548	30,9	1 115
MxT 0.3	32,6	1 338	29 846	4,1	389	231	34 767	16 673	5 132	570	8,7	16 302	82,5	1 293	1 229	1 333	14,5	1 115
MxT 1.1	30,9	1 413	35 770	4,3	550	229	41 867	17 218	5 707	692	12,0	16 124	108	1 399	1 358	1 427	12,6	1 240
MxT 1.2	29,9	1 248	30 235	3,6	435	203	36 634	17 556	5 657	608	9,8	18 071	76,0	1 186	1 011	1 262	10,5	929
MxT 1.3	29,5	1 297	32 095	3,8	619	191	37 261	17 150	5 247	620	10,5	17 399	146	1 208	1 108	1 281	11,9	1 014
MxT 2.1	36,1	1 435	7 375	1,8	546	179	40 146	17 168	4 987	492	11,0	15 321	93,5	1 437	995	1 838	6,2	889
MxT 2.2	32,5	1 340	14 883	1,8	551	161	41 445	18 038	5 012	525	11,0	18 373	79,2	1 287	747	1 540	48,4	750
MxT 2.3	40,0	1 517	8 901	1,9	330	207	45 417	17 151	5 310	497	10,4	15 118	103	1 671	1 133	2 008	25,5	1 002
MxT 3.1	40,9	1 435	14 420	2,2	620	215	48 053	17 495	7 181	653	12,4	16 753	107	1 547	1 282	1 740	20,3	987
MxT 3.2	33,9	1 368	14 200	2,4	553	210	40 253	17 698	5 649	568	12,6	17 134	235	1 380	1 232	1 556	9,0	996
MxT 3.3	37,9	1 410	17 821	2,9	388	230	40 939	16 873	5 659	582	11,2	15 196	116	1 505	1 351	1 752	12,9	1 156
MxT 4.1	38,7	1 387	19 881	1,8	367	209	42 808	18 263	6 041	640	11,3	21 134	83,5	1 488	601	1 608	29,8	965
MxT 4.2	32,3	1 342	19 849	1,9	444	219	43 136	17 754	5 342	615	11,3	22 963	85,3	1 417	648	1 572	17,0	937
MxT 4.3	35,9	1 313	22 182	1,9	443	195	45 289	18 306	6 099	616	10,9	19 851	83,0	1 417	559	1 604	55,3	845
MxT 5.1	24,3	1 230	25 256	3,1	496	136	37 804	17 460	5 540	577	9,5	18 350	74,0	1 122	688	1 839	27,2	816
MxT 5.2	37,8	1 446	23 736	4,5	482	199	41 312	16 830	5 707	708	12,6	15 042	178	1 541	998	1 770	13,5	1 193
MxT 5.3	33,6	1 337	22 777	2,7	529	181	39 893	16 510	8 285	662	9,9	16 029	126	1 370	899	1 436	8,9	1 061



ANNEXE B

**Caractérisation des sols NCY, SNW, TR23, TR29 et analyses des
HAP/métaux lors de l'optimisation des conditions de flottation**



Annexe B1 : Caracterisation des sols utilisés pour l'optimisation du procédé de flottaison

No	Échantillon	mg/Kg																	
		NPN	ACN	FLU	PHE	ATN	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	HAP	Pb	Zn	Cr
1	NCY1	20,0	74,0	-	50,2	71,4	45,7	144	106	73,4	86,2	160	68,9	13,5	59,9	973	566	2 351	1 754
2	NCY2	22,1	36,1	-	28,8	80,4	44,8	176	131	95,3	107	193	94,8	26,3	78,3	1113	593	2 371	2 051
3	NCY3	-	-	-	-	77,7	34,9	176	132	99,2	107	208	106	29,9	86,2	1056	580	2 356	1 597
4	SNW-1	3,0	3,9	5,4	60,6	15,7	93,1	75,5	46,6	50,3	90,3	50,9	51,4	11,1	42,2	600	2 826	275	369
5	SNW-2	5,3	5,6	7,2	75,2	18,9	110	88,8	54,9	57,3	98,2	55,4	48,8	9,44	41,9	677	2 777	283	156
6	SNW-3	3,8	5,4	7,4	77,0	20,8	111	89,0	54,5	55,6	91,5	51,9	43,8	8,60	36,0	656	2 871	296	352
7	SNW-4	3,6	4,9	6,7	64,9	16,6	90,8	71,2	43,2	41,6	69,3	40,5	32,5	6,24	25,6	518	2 408	253	183
8	SNW-5	5,3	6,8	9,1	89,1	22,2	116	92,7	56,0	52,9	85,8	49,2	38,1	7,48	32,3	663	2 948	305	349
9	SNW-6	4,9	7,0	9,7	90,7	24,8	110	98,9	64,9	61,7	97,7	54,5	39,9	7,82	33,6	706	3 191	300	223
10	SNW-7	3,6	6,0	8,2	77,4	19,7	113	85,1	45,9	44,6	63,2	39,0	27,0	5,44	21,0	559	3 282	275	384
11	SNW-8	3,2	5,0	7,3	70,0	18,1	106	79,7	44,9	42,8	63,0	39,7	27,8	5,59	21,4	535	3 254	274	374
12	SNW-9	3,9	5,6	7,6	74,6	19,0	113	84,4	47,2	45,2	67,5	41,9	29,2	5,95	22,3	567	2 993	275	219
13	SNW-10	2,2	4,3	5,8	67,1	15,7	111	84,3	46,7	45,2	69,0	44,4	31,9	5,81	23,8	558	2 969	282	223
14	SNW-11	2,6	4,7	6,5	75,4	17,0	117	88,1	49,9	48,4	73,6	48,2	33,9	6,33	25,1	597	3 339	-	-
15	SNW-12	3,2	5,0	6,5	67,2	16,0	108	81,5	46,7	43,3	67,2	44,5	30,9	5,77	22,7	548	2 779	-	-
16	SNW-13	4,5	7,0	9,3	73,3	20,3	113	86,6	51,8	50,0	77,6	52,5	36,0	13,3	27,0	622	3 018	-	-
17	SNW-14	3,8	6,3	8,3	71,1	19,3	111	90,6	52,8	49,6	79,6	42,6	37,3	13,3	27,3	613	3 144	-	-
18	SNW-15	2,7	5,5	6,9	58,3	16,6	96,5	77,4	46,9	44,4	71,2	40,4	32,2	11,7	23,3	534	-	-	-
19	TR23-1	7,3	21,0	23,0	200	43,0	240	180	100	110	180	61,0	67,0	14,0	51,0	1297	1400	-	-
20	TR23-2	6,9	19,0	21,0	180	40,0	220	170	99	110	170	58,0	63,0	14,0	50,0	1221	1500	-	-
21	TR23-3	7,1	19,0	22,0	190	41,0	220	170	97	100	170	55,0	65,0	14,0	49,0	1219	1500	-	-
22	TR23-4	7,9	21,0	24,0	200	42,0	230	180	100	110	170	58,0	64,0	14,0	50,0	1271	1400	-	-
23	TR23-5	5,9	18,0	20,0	170	37,0	210	160	92,0	99,0	150	78,0	59,0	13,0	45,0	1157	1400	-	-
24	TR23-6	9,8	15,1	14,2	204	53,4	275	211	94,4	119	186	-	-	-	37,4	1 220	1 631	-	-
25	TR23-7	7,8	12,8	11,4	190	24,9	237	182	81,0	107	163	-	-	-	32,0	1 048	1 533	-	-
26	TR23-8	9,2	13,8	13,8	216	29,6	271	206	97,5	118	184	-	-	-	35,6	1 195	-	-	-
27	TR23-9	12,0	20,2	17,9	202	30,6	262	194	101	94,2	160	89,7	74,7	16,4	57,5	1 331	1 676	-	-
28	TR23-10	10,7	20,7	20,7	194	30,7	259	192	100	105	161	92,1	75,4	15,4	58,1	1 336	1 574	-	-
29	TR23-11	11,3	21,8	19,5	203	30,0	255	188	98,4	104	159	93,1	78,1	15,0	56,3	1 333	1 589	-	-

Annexe B1 : Caractérisation des sols utilisés pour l'optimisation du procédé de flottaison

No	Échantillon	mg/Kg															Pb	Zn	Cr
		NPN	ACN	FLU	PHE	ATN	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	HAP			
30	TR29-1	28,0	36,6	66,8	642	121	687	493	265	261	366	196	-	-	129	3 292	617	-	-
31	TR29-2	37,6	39,3	70,0	647	132	673	519	265	268	393	-	-	-	126	3 261	-	-	-
32	TR29-3	27,9	34,0	61,9	584	113	592	458	246	311	380	-	-	-	107	2 922	-	-	-
33	TR29-4	49,8	54,3	99,6	969	195	971	731	373	378	545	-	-	-	154	4 540	647	-	-
34	TR29-5	41,4	42,8	81,4	694	150	733	562	287	327	410	-	-	-	113	3 456	-	-	-
35	TR29-6	40,7	40,7	75,6	772	161	785	595	297	364	440	-	-	-	118	3 706	459	-	-
36	TR29-7	41,6	50,2	94,8	761	171	758	569	313	297	445	268	202	48,8	167	4 186	676	-	-
37	TR29-8	41,5	51,9	96,5	797	183	804	599	332	315	473	288	215	51,9	175	4 423	697	-	-
38	TR29-9	34,1	44,5	78,5	680	145	698	511	284	271	407	247	187	44,5	151	3 784	361	-	-
39	TR29-10	33,7	44,5	81,0	652	139	659	493	269	255	383	236	177	41,8	143	3 607	570	-	-
40	TR29-11	37,5	43,2	83,6	666	150	708	518	288	275	412	249	187	44,7	151	3 814	488	-	-
41	TR29-12	26,0	45,0	87,0	560	160	570	430	270	250	360	190	130	35	100	3 213	430	-	-
42	TR29-13	28,0	43,0	75,0	460	130	470	350	220	210	300	170	120	30	93	2 699	470	-	-
43	TR29-14	22,0	39,0	76,0	490	140	500	370	240	230	320	180	120	33	100	2 860	500	-	-
44	TR29-15	21,0	42,0	78,0	500	140	500	380	240	230	320	170	120	30	96	2 867	470	-	-
45	TR29-16	25,0	41,0	77,0	480	140	490	370	240	230	320	180	120	30	98	2 841	390	-	-
Moyenne NCY		21,1	55,0	-	39,5	76,5	41,8	165	123	89,3	99,8	187	89,8	23,2	74,8	1047	580	2359	1801
Ecart type		1,6	26,8	-	15,1	4,6	6,0	19	14	13,9	11,8	24	18,9	8,6	13,5	70	14	10	231
CV		7%	49%	-	38%	6%	14%	11%	12%	16%	12%	13%	21%	37%	18%	7%	2%	0%	13%
Moyenne SNW		3,7	5,5	7,5	72,8	18,7	108	84,9	50,2	48,9	77,6	46,4	36,0	8,2	28,4	597	2986	282	283
Ecart type		1,0	1,0	1,3	9,0	2,6	8	7,1	5,7	5,9	12,2	5,7	7,3	2,8	7,1	58	250	15	90
CV		26%	17%	17%	12%	14%	7%	8%	11%	12%	16%	12%	20%	34%	25%	10%	8%	5%	32%
Moyenne TR23		8,712	18,401	18,9	195	36,6	244	185	96,4	107	168	73,1	68,3	14,5	47,4	1239	1520	-	-
Ecart type		1,990	3,119	4,1	13	8,3	22	15	5,8	8	11	16,9	6,9	1,1	9,0	88	99	-	-
CV		23%	17%	22%	6%	23%	9%	8%	6%	7%	7%	23%	10%	7%	19%	7%	7%	-	-
Moyenne TR29		33,5	43,3	80,2	647	148	662	497	277	280	392	216	158	39,0	126	3467	521	-	-
Ecart type		8,4	5,4	10,4	136	22	137	103	39	49	64	43	39	8,4	27	579	110	-	-
CV		25%	12%	13%	21%	15%	21%	21%	14%	17%	16%	20%	25%	21%	22%	17%	21%	-	-

Annexe B2 : Synthèse des conditions opérées pour l'optimisation de l'étape de flottation

No	Échantillon	Sol	d	[CAS] (% p/p)	[NaCl] (mol/L)	pH	T (oC)	n	Quantités procédé (g)			Volumés procédé (mL)		
									FC	FS	FM	FL	FR	FMLR
1	NCY 1.1	NCY	10%	0,5	-	-	20	1	89,0	76,3	7,4	-	-	-
2	NCY 1.2	NCY	10%	0,5	-	-	20	1	89,0	77,7	5,6	-	-	-
3	NCY 1.3	NCY	10%	0,5	-	-	20	1	89,0	79,8	5,9	-	-	-
4	NCY 2.1	NCY	10%	0,5	5,5	3	20	1	89,0	68,2	10,0	-	-	-
5	NCY 2.2	NCY	10%	0,5	5,5	3	20	1	89,0	72,8	8,5	-	-	-
6	NCY 2.3	NCY	10%	0,5	5,5	3	20	1	89,0	77,2	5,0	-	-	-
7	SNW1	SNW	10%	0,2	5,5	3	20	1	91,5	86,3	9,6	1 190	970	850
8	SNW2	SNW	20%	0,2	5,5	3	20	1	183	173	3,6	1 260	1 010	910
9	SNW3	SNW	30%	0,2	5,5	3	20	1	272	255	7,6	3 150	1 030	500
10	SNW4	SNW	10%	0,2	2,5	3	20	1	90,6	85,5	3,7	1 680		500
11	SNW5	SNW	10%	0,2	1	3	20	1	90,6	76,8	2,8	1 620	1 120	500
12	SNW6	SNW	10%	0,1	5,5	3	20	1	89,9	85,7	-	2 260		1 040
13	SNW7	SNW	10%	0,2	5,5	3	20	1	89,9	85,6	-	2 120		1 515
14	SNW8	SNW	10%	0,3	5,5	3	20	1	89,9	82,6	11,7	2 000		1 215
15	SNW9	SNW	10%	0,5	5,5	3	20	1	89,9	76,6	20,9	2 030		1 410
16	SNW10	SNW	5%	0,1	5,5	3	20	1	44,6	41,5	1,3	2 320		1 140
17	SNW11	SNW	5%	0,2	5,5	3	20	1	44,6	42,1	1,8	1 870		1 125
18	SNW12	SNW	5%	0,3	5,5	3	20	1	44,6	43,7	5,4	1 360		1 200
19	SNW13	SNW	5%	0,5	5,5	3	20	1	44,6	34,7	9,3	1 345		1 450
20	SNW14	SNW	10%	0,2	-	3	20	1	89,3	76,5	12,3	1 100	570	1 510
21	SNW15	SNW	10%	0,2	5,5	3	20	1	89,3	86,0	32,2	1 110	560	-
22	SNW16	SNW	10%	0,2	5,5	3	20	1	89,3	84,6	3,5	1 150	750	1 030
23	SNW17	SNW	10%	0,2	5,5	3	20	1	89,3	83,9	3,2	1 240	610	740

Annexe B2 : Synthèse des conditions opérées pour l'optimisation de l'étape de flottation

No	Échantillon	Sol	d	[CAS] (% p/p)	[NaCl] (mol/L)	pH	T (oC)	n	Quantités procédé (g)			Volumes procédé (mL)		
									FC	FS	FM	FL	FR	FMLR
24	TR29-1	TR-29	10%	0,1	1	3	20	1	91	76,68	10,54	1100		1880
25	TR29-2	TR-29	10%	0,2	1	3	20	1	91	68,70	15,96	1500		3800
26	TR29-3	TR-29	10%	0,4	1	3	20	1	91	66,50	22,26	1130		5050
27	TR29-4	TR-29	10%	0,1	1	3	60	1	91	84,70	5,70	1820		880
28	TR29-5	TR-29	10%	0,2	1	3	60	1	91	83,94	5,18	1560		1420
29	TR29-6	TR-29	10%	0,4	1	3	60	1	91	80,76	7,90	1540		1800
30	TR29-7.1	TR-29	10%	0,10%	5,5	3	20	3	97	93,86	15,26	1 100	1 040	2 565
31	TR29-7.2	TR-29	10%	0,10%	5,5	3	20	3	97	83,65	12,63	1380	1080	2 450
32	TR29-7.3	TR-29	10%	0,10%	5,5	3	20	3	97	81,27	12,81	1360	1040	2 540
33	TR29-8.1	TR-29	15%	0,10%	5,5	3	20	3	147	120,05	21,15	1 240	980	2 540
34	TR29-8.2	TR-29	15%	0,10%	5,5	3	20	3	147	116,73	28,37	1160	1 040	2 810
35	TR29-8.3	TR-29	15%	0,10%	5,5	3	20	3	147	116,13	26,99	1540	1040	2 770
36	TR29-9.1	TR-29	20%	0,10%	5,5	3	20	3	196	152,78	33,90	1 100	2000	2 470
37	TR29-9.2	TR-29	20%	0,10%	5,5	3	20	3	196	152,15	34,83	1040	1 920	2 440
38	TR29-9.3	TR-29	20%	0,10%	5,5	3	20	3	196	149,55	42,94	1100	940	2 470
47	TR23-1	TR-23	10%	0,1	1	3	20	1	90	80,57	7,54	1120		820
48	TR23-2	TR-23	10%	0,2	1	3	20	1	90	78,56	7,26	1320		760
49	TR23-3	TR-23	10%	0,4	1	3	20	1	90	71,37	8,17	1260		1820
50	TR23-4	TR-23	10%	0,1	1	3	60	1	90	85,57	6,32	960		580
51	TR23-5	TR-23	10%	0,2	1	3	60	1	90	78,47	4,17	1040		820
52	TR23-6	TR-23	10%	0,4	1	3	60	1	90	72,90	9,96	1020		2060
55	TR23-7.1	TR-23	10%	0,10%	5,5	3	20	3	92	63,29	19,32	900	500	2 910
56	TR23-7.2	TR-23	10%	0,10%	5,5	3	20	3	92	65,39	18,51	830	520	2 860
57	TR23-7.3	TR-23	10%	0,10%	5,5	3	20	3	92	72,88	16,78	1100	480	2 470

Annexe B3 : Synthèse des analyses HAP et métaux effectuées sur les sols en sortie de flottation

No	Échantillon	mg/Kg																	
		NPN	ACN	FLU	PHE	ATN	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	Cr	Pb	Zn	Na
1	NCY 1.1	21,7	70,7	-	72,0	95,6	37,2	193	142	110	120	223	114	23,0	91,2	-	-	-	-
2	NCY 1.2	68,6	119,5	-	144,9	95,0	33,1	166	120	88,8	97,4	181	89,7	20,6	72,0	-	-	-	-
3	NCY 1.3	17,7	30,0	-	21,1	68,4	33,8	151	110	83,7	92,6	167	84,5	17,7	68,4	-	-	-	-
4	NCY 2.1	29,7	39,9	-		59,7	20,5	101	69,6	50,6	53,2	90,5	41,8	8,4	32,7	-	-	-	-
5	NCY 2.2	13,1	19,6	-	17,4	56,6	21,8	102	72,9	52,3	56,6	99,1	47,4	8,7	37,6	1 943	333	1 492	-
6	NCY 2.3	24,7	32,5	-	23,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	SNW1	2,0	4,1	5,4	47,3	12,2	73,7	55,3	32,4	33,9	41,1	19,5	-	-	-	251	867	354	23 184
8	SNW2	2,8	5,1	6,7	55,7	15,9	85,5	69,2	36,3	37,4	44,1	18,5	-	-	-	247	1 099	339	22 478
9	SNW3	2,7	4,8	6,6	57,6	15,4	83,3	65,4	36,4	36,4	30,4	10,4	-	-	-	244	2 005	262	21 938
10	SNW4	6,8	8,8	11,7	87,5	24,9	113,8	96,3	47,8	50,2	38,4	13,1	-	-	-	292	1 037	248	22 794
11	SNW5	3,1	4,8	6,2	52,6	14,6	76,1	58,6	32,4	33,5	21,4	6,0	-	-	-	369	475	186	23 588
12	SNW6	2,3	3,1	4,4	52,7	12,2	76,6	57,1	24,6	26,1	20,6	-	-	-	-	131	834	184	20 135
13	SNW7	1,7	3,4	4,6	31,8	7,7	45,1	33,3	12,6	13,1	4,7	-	-	-	-	122	1 589	202	20 758
14	SNW8	2,0	3,4	5,0	33,8	7,6	43,2	32,2	10,8	11,1	6,7	-	-	-	-	54	1 412	220	22 661
15	SNW9	1,1	2,3	3,4	23,4	5,5	34,6	25,8	9,8	10,1	7,7	-	-	-	-	142	1 423	187	23 116
16	SNW10	7,1	6,8	7,5	55,5	13,5	69,7	52,2	18,6	19,0	4,6	-	-	-	-	228	1 756	214	21 581
17	SNW11	5,2	5,0	5,6	44,2	9,7	55,0	41,1	15,7	16,6	8,0	-	-	-	-	181	1 174	194	22 234
18	SNW12	1,9	4,7	4,0	45,3	10,6	57,3	42,6	16,6	17,8	9,0	-	-	-	-	189	1 373	179	21 492
19	SNW13	1,5	2,6	3,7	27,7	6,8	37,6	27,8	8,7	9,5	2,6	-	-	-	-	228	1 804	140	21 108
20	SNW14	1,0	3,9	5,3	39,2	9,4	55,3	41,1	15,3	15,8	0,5	-	-	-	-	-	2 553	180	-
21	SNW15	0,9	2,6	3,5	41,0	9,0	64,0	45,0	7,0	8,0	5,0	-	-	-	-	-	1 225	221	-
22	SNW16	0,6	1,4	18,9	23,0	8,0	35,0	24,0	3,0	4,0	3,0	-	-	-	-	-	1 779	277	-
23	SNW17	1,1	2,3	3,2	37,0	8,0	58,0	41,0	5,0	6,0	3,0	-	-	-	-	-	823	128	-

Annexe B3 : Synthèse des analyses HAP et métaux effectuées sur les sols en sortie de flottation

No Échantillon	mg/Kg																	
	NPN	ACN	FLU	PHE	ATN	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	Cr	Pb	Zn	Na
24 TR29-1	11,5	19,2	18,4	255	35,2	316	241	114	136	212	10,7	-	-	39,1	-	189	-	9 769
25 TR29-2	12,9	14,5	25,0	241	47,6	219	159	74,2	96,0	123	12,1	-	-	20,2	-	176	-	1 426
26 TR29-3	12,2	11,3	21,9	204	42,1	181	131	58,4	81,9	96,4	11,3	-	-	16,2	-	134	-	1 241
27 TR29-4	32,2	33,6	62,9	587	124	573	422	206	259	333	19,6	-	-	79,7	-	221	-	11 814
28 TR29-5	30,4	32,0	59,4	632	128	589	440	215	271	353	10,7	-	-	82,2	-	326	-	13 358
29 TR29-6	21,0	18,2	29,4	297	58,8	253	186	84,0	119	148	21,0	-	-	33,6	-	222	-	7 553
30 TR29-7.1	13,0	14,4	26,7	223	49,9	202	145	76,6	73,8	106	64,3	48,5	10,3	38,3	-	33,0	-	48 260
31 TR29-7.2	16,2	18,8	36,9	294	65,9	267	191	105	99,6	144	87,3	67,2	14,9	53,0	-	46,4	-	6 402
32 TR29-7.3	16,5	16,5	32,4	253	57,2	230	164	89,0	85,2	123	75,7	58,5	12,7	45,2	-	48,3	-	398
33 TR29-8.1	19,9	24,0	47,4	355	81,0	332	238	130	123	176	108	81,0	18,5	64,5	-	67,0	-	2 603
34 TR29-8.2	20,1	26,2	51,2	413	94,5	360	257	141	136	193	118	90,2	20,7	70,7	-	0,0	-	1 346
35 TR29-8.3	27,8	30,4	60,1	455	105	388	282	156	148	208	128	94,3	22,6	74,9	-	61,5	-	32,6
36 TR29-9.1	44,8	56,8	75,3	506	113	429	311	168	165	227	139	105,9	24,2	83,8	-	0,0	-	0,0
37 TR29-9.2	33,9	38,2	45,2	297	70,4	271	190	103	98,1	138	87	65,1	13,9	51,2	-	48,4	-	0,0
38 TR29-9.3	20,5	25,8	48,1	368	85,4	341	244	131	123	175	107	81,9	17,8	63,2	-	0,0	-	0,0
47 TR23-1	4,2	5,3	5,0	67,6	10,4	75,9	58,4	26,4	35,3	51,9	4,7	-	-	8,9	-	1 950	-	18 935
48 TR23-2	5,8	6,8	7,1	92,1	14,1	107	80,4	36,5	48,5	73,4	4,3	-	-	12,0	-	667	-	2 539
49 TR23-3	7,9	10,0	9,7	127	19,5	142	107	50,5	63,9	97,7	7,0	-	-	14,6	-	660	-	1 750
50 TR23-4	6,2	8,9	8,9	111	17,4	123	93,5	44,1	55,0	80,1	6,2	-	-	11,2	-	241	-	7 157
51 TR23-5	5,7	8,2	8,7	111	18,8	132	101	48,7	60,4	87,9	6,3	-	-	10,9	-	555	-	5 977
52 TR23-6	6,9	8,9	10,2	102	20,0	124	94,0	46,2	54,0	76,5	6,2	-	-	8,0	-	408	-	4 742
55 TR23-7.1	7,8	9,9	10,6	21,8	4,07	25,3	19,2	10,0	10,2	16,7	9,2	7,6	1,5	5,5	-	177	-	11 635
56 TR23-7.2	1,2	1,5	1,5	17,3	3,04	21,1	15,0	7,8	8,4	13,2	7,3	6,4	1,2	4,6	-	100	-	80 208
57 TR23-7.3	2,2	2,9	3,4	31,0	5,34	38,0	28,4	14,8	15,1	24,6	14,1	11,7	2,3	8,4	-	211	-	9 168

Annexe B4 : Synthèse des analyses HAP et métaux effectuées sur les mousses en sortie de flottation

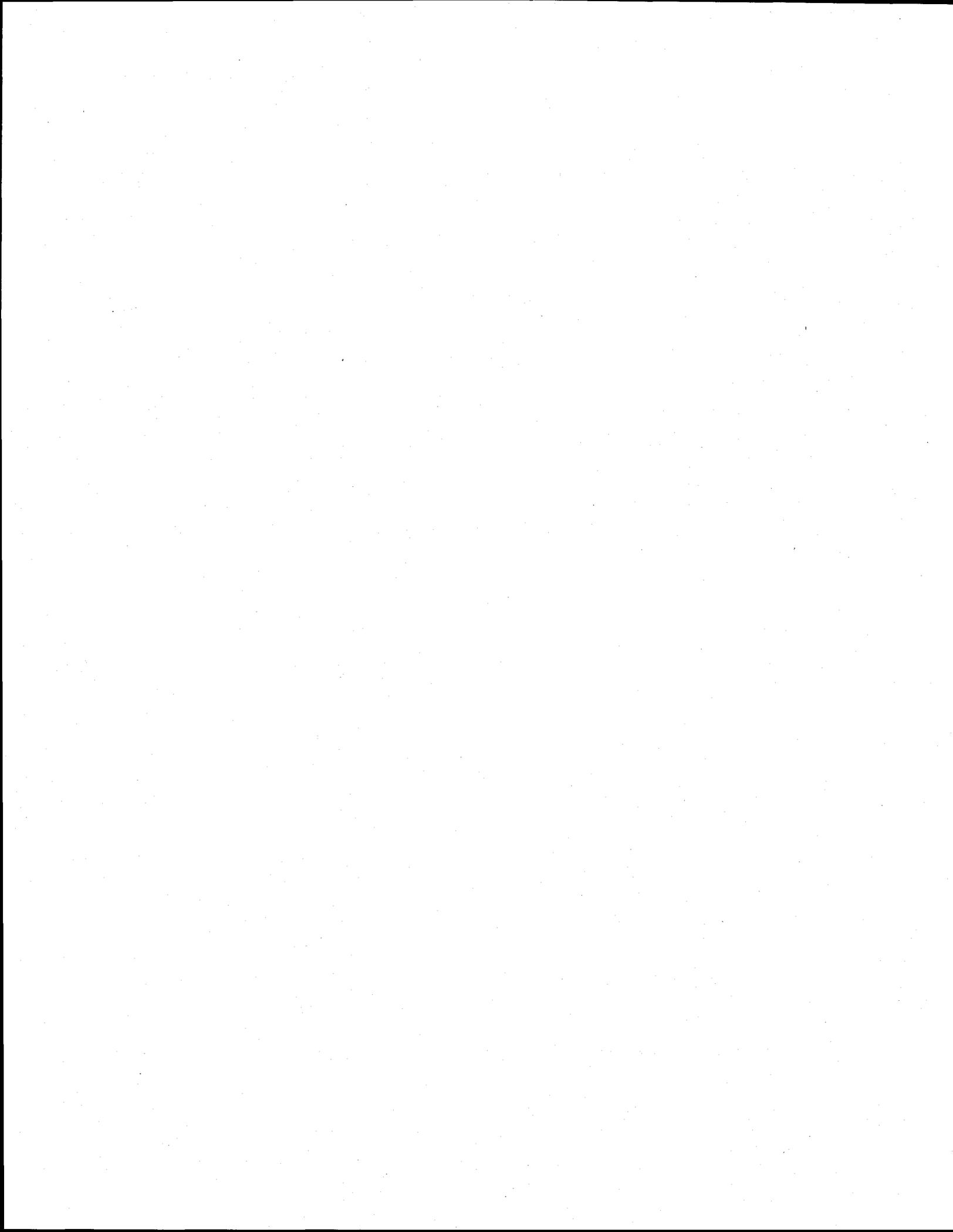
No	Échantillon	mg/Kg																	
		NPN	ACN	FLU	PHE	ATN	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	Cr	Pb	Zn	Na
1	NCY 1.1	48,0	106	-	86,0	243	137	554	412	301	334	569	291	55,6	228	-	-	-	-
2	NCY 1.2	56,0	132	-	112	333	155	715	521	386	425	738	372	69,2	293	-	-	-	-
3	NCY 1.3	62,0	141	-	107	310	148	682	513	375	413	730	362	62,0	282	-	-	-	-
4	NCY 2.1	74,6	152	-	109	301	141	743	557	416	453	802	413	79,9	325	-	-	-	-
5	NCY 2.2	67,0	142	-	99,3	300	137	747	559	417	454	824	425	81,9	335	627	983	5 552	-
6	NCY 2.3	85,7	198	-	149	447	185	979	717	510	559	992	483	85,7	379	-	-	-	-
7	SNW1	13,3	33,2	44,8	399	110	621	486	283	301	398	206	-	-	-	-	-	-	-
8	SNW2	8,1	20,0	29,1	245	63,0	400	308	175	185	229	106	-	-	-	1 325	1 250	529	9 038
9	SNW3	5,5	13,8	20,4	184	56,5	371	341	184	210	223	93,5	-	-	-	1 090	3 181	744	10 997
10	SNW4	-	7,8	10,9	105	25,4	192	143	86,0	91,7	69,4	19,7	-	-	-	1 102	1 665	495	13 233
11	SNW5	-	6,7	8,3	85,0	21,2	158	116	63,7	71,5	25,4	5,7	-	-	-	1 625	1 167	527	8 241
12	SNW6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	SNW7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	SNW8	8,5	27,3	35,8	458	116	718	597	341	307	199	-	-	-	-	-	-	-	-
15	SNW9	6,0	10,0	12,6	160	37,9	298	225	113	112	112	-	-	-	-	-	-	-	-
16	SNW10	8,7	34,7	56,4	590	126	928	709	368	379	412	-	-	-	-	-	-	-	-
17	SNW11	5,0	25,0	35,0	408	85,0	800	625	320	333	283	-	-	-	-	-	-	-	-
18	SNW12	5,5	25,5	27,3	405	91,2	859	673	381	527	465	-	-	-	-	-	-	-	-
19	SNW13	5,5	13,8	18,1	232	52,7	325	247	125	125	103	-	-	-	-	1 783	1 274	185	18 455
20	SNW14	2,0	6,5	11,3	136	37,5	235	178	71,0	78,0	63,0	-	-	-	-	-	-	-	-
21	SNW15	0,3	0,3	0,4	7,4	1,8	33,2	28,3	16,6	17,7	6,0	-	-	-	-	-	-	-	-
22	SNW16	4,9	17,9	26,4	358	87,7	698	537	238	214	141	-	-	-	-	-	-	-	-
23	SNW17	1,9	4,6	6,9	78,8	18,1	140	107	40,8	43,1	19,2	-	-	-	-	-	-	-	-

Annexe B4 : Synthèse des analyses HAP et métaux effectuées sur les mousses en sortie de flottation

No	Échantillon	mg/Kg																
		NPN	ACN	FLU	PHE	ATN	FLR	PYR	BAN	CRY	BJK	BAP	INP	DBA	BPR	Cr	Pb	Zn
24	TR29-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	TR29-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	TR29-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	TR29-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	TR29-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	TR29-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	TR29-7.1	74,4	164	271	2 191	535	2 690	2 080	1 282	1 190	1 956	-	1 037	-	749	-	-	-
31	TR29-7.2	119	256	485	3 345	809	3 345	2 726	1 614	1 579	2 536	-	1 204	-	1 002	-	844	-
32	TR29-7.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5 117
33	TR29-8.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34	TR29-8.2	99,1	201	388	2 702	705	2 877	2 294	1 385	1 338	2 166	-	1 035	-	834	-	-	-
35	TR29-8.3	85,3	238	381	2 526	655	2 687	2 130	1 319	1 271	2 029	-	981	-	789	-	918	39 971
36	TR29-9.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
37	TR29-9.2	71,1	219	367	2 437	628	2 607	2 084	1 260	1 228	2 047	-	972	-	782	-	-	-
38	TR29-9.3	45,6	163	287	1 958	482	2 239	1 753	1 124	1 036	1 714	-	860	-	639	-	489	54 192
47	TR23-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
48	TR23-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
49	TR23-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50	TR23-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
51	TR23-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
52	TR23-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
55	TR23-7.1	40,4	106	101	894	169	1 228	933	550	543	945	-	518	-	358	-	-	-
56	TR23-7.2	31,5	71,6	71,6	862	155	1 205	919	535	532	916	-	507	-	335	-	937	-
57	TR23-7.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19 369

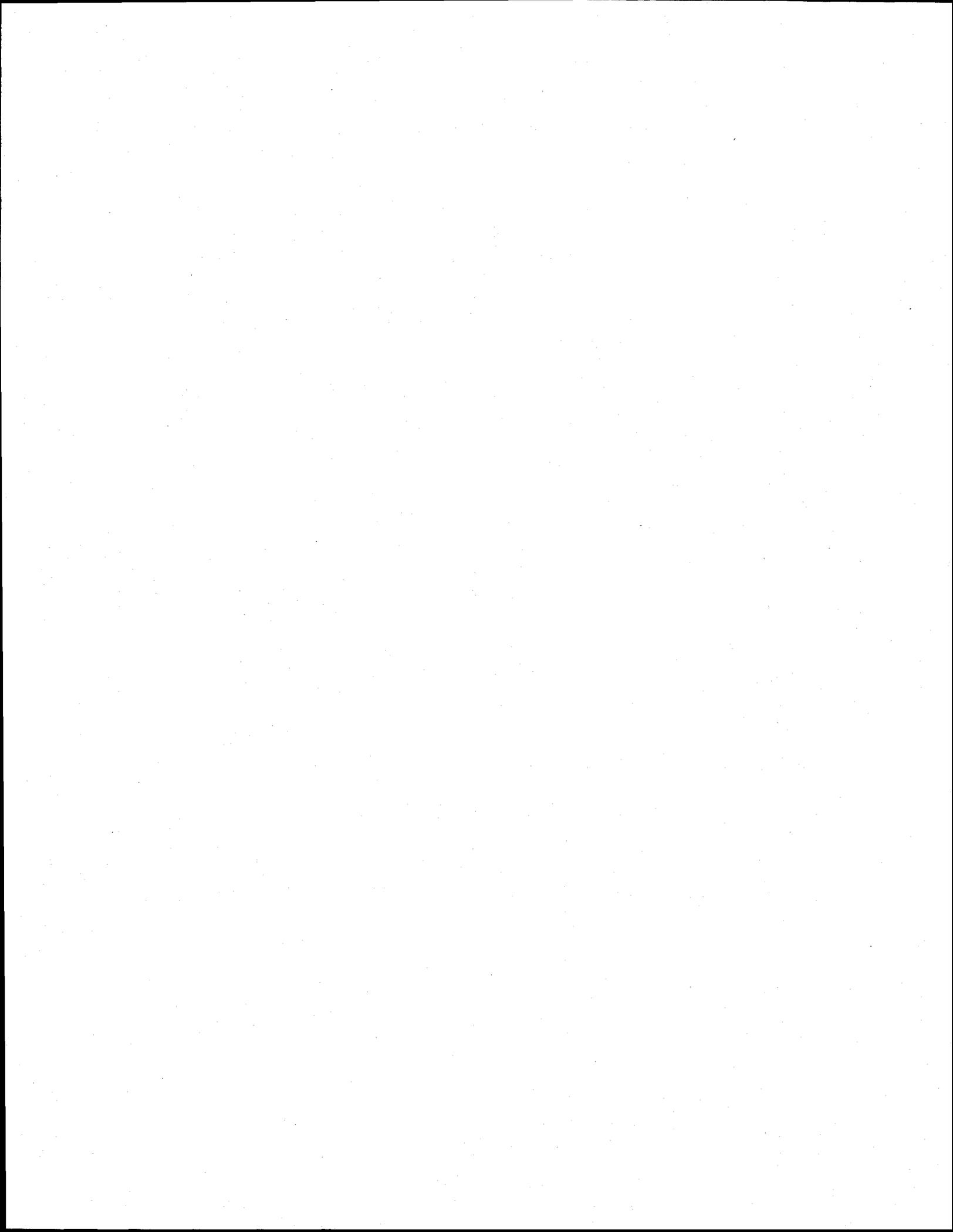
Annexe B5 : Synthèse des analyses du plomb au sein des fractions liquides de procédé

No	Échantillon	mg/L		
		FL	R	FMLR
1	NCY 1.1	-	-	-
2	NCY 1.2	-	-	-
3	NCY 1.3	-	-	-
4	NCY 2.1	-	-	-
5	NCY 2.2	-	-	-
6	NCY 2.3	-	-	-
7	SNW1	96,332	1,1824	9,0998
8	SNW2	168,18	3,8382	17,766
9	SNW3	39,154	0,8701	62,555
10	SNW4		69,765	27,913
11	SNW5	107,43	2,228	26,402
12	SNW6		105,73	7,35
13	SNW7		19,58	21,53
14	SNW8		48,13	41,99
15	SNW9		38,95	24,80
16	SNW10		31,29	5,29
17	SNW11		40,64	18,40
18	SNW12		31,92	19,50
19	SNW13		21,90	20,05
20	SNW14	2,9229	0,3582	2,8829
21	SNW15	-	-	-
22	SNW16	-	-	-
23	SNW17	-	-	-
24	TR29-1		2,60	4,26
25	TR29-2		10,50	0,81
26	TR29-3		5,50	2,01
27	TR29-4		16,20	4,27
28	TR29-5		17,40	1,62
29	TR29-6		15,50	3,04
30	TR29-7.1	27,5	0,36	-
31	TR29-7.2	21,1	0,29	8,48
32	TR29-7.3	21,4	0,05	8,17
33	TR29-8.1	24,6	0	-
34	TR29-8.2	23,1	0	9,9
35	TR29-8.3	-	0	9,79
36	TR29-9.1	24,8	0	-
37	TR29-9.2	25,9	0	12,33
38	TR29-9.3	24,1	0	15,54
47	TR23-1		35,60	36,20
48	TR23-2		45,90	45,90
49	TR23-3		43,90	13,13
50	TR23-4		89,20	61,80
51	TR23-5		70,90	19,68
52	TR23-6		61,60	19,35
55	TR23-7.1	37,2	2,23	-
56	TR23-7.2	33,7	2,51	14,1
57	TR23-7.3	32	1,1	18,2



ANNEXE C

Analyses des essais électrochimiques



Annexe C : Synthèse des analyses et mesures effectuées sur les effluents electrochimiques

n0

Échantillon	[NaCl] M	I (A)	t (min)	Ca (mg/L)	Cu (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	U (V)	pH
1 ED0.1-0			0	129	1,6	6,2	0,8	4,1	1,7	0	4,1
2 ED0.1-10			10	125	1,1	5,6	0,8	3,3	1,2	4	3,5
3 ED0.1-20		1A	20	128	1,1	5,0	0,6	2,6	1,1	4	3,4
4 ED0.1-40			40	124	1,0	4,0	0,5	1,8	1,0	4	3,3
5 ED0.1-60			60	126	1,0	3,4	0,4	1,4	1,0	4	3,2
6 ED0.1-90			90	125	0,8	2,2	0,3	0,8	0,8	3,9	3,1
7 ED0.2-0			0	147	2,7	7,4	1,1	5,6	2,5	0	3,5
8 ED0.2-10			10	142	2,4	5,7	0,9	4,0	2,1	4,9	3,0
9 ED0.2-20		2A	20	140	2,2	4,6	0,8	3,0	2,0	4,9	3,0
10 ED0.2-40	0		40	140	2,0	3,2	0,7	1,6	1,8	4,7	2,9
11 ED0.2-60			60	139	1,8	2,3	0,6	1,1	1,6	4,8	2,8
12 ED0.2-90			90	140	1,6	1,6	0,5	0,4	1,4	4,8	2,8
13 ED0.3-0			0	150	2,7	7,6	1,1	5,1	2,5	0	3,5
14 ED0.3-10			10	146	2,5	6,1	1,0	3,5	2,2	5,9	3,0
15 ED0.3-20		3A	20	137	2,2	4,9	0,8	2,4	2,0	5,8	3,0
16 ED0.3-40			40	142	2,0	3,5	0,7	1,2	1,8	5,5	2,8
17 ED0.3-60			60	140	1,7	2,2	0,6	0,5	1,5	5,6	2,8
18 ED0.3-90			90	143	1,4	1,1	0,5	0,2	1,2	5,4	2,8
19 ED1.1-0			0	175	7,2	4,8	2,4	45,6	2,3	0	2,9
20 ED1.1-10			10	158	5,9	3,6	2,0	37,7	1,7	2,9	3,1
21 ED1.1-20		1A	20	153	5,5	2,9	1,6	32,7	1,5	2,9	3,2
22 ED1.1-40			40	154	5,0	1,8	0,9	26,0	1,3	3	3,7
23 ED1.1-60			60	156	4,7	1,0	0,4	21,2	1,1	2,9	3,7
24 ED1.1-90			90	166	4,5	0,0	0,2	16,3	1,0	2,9	3,7
25 ED1.2-0			0	123	2,6	2,7	1,3	28,2	0,6	0	3,7
26 ED1.2-10			10	122	1,2	0,7	0,0	12,0	0,1	3,1	6,0
27 ED1.2-20		2A	20	134	0,6	0,1	0,0	5,7	0,0	3,2	6,7
28 ED1.2-40	0,25		40	125	0,3	0,0	0,0	2,3	0,0	3,2	6,8
29 ED1.2-60			60	138	0,2	0,0	0,0	1,1	0,0	3,2	6,9
30 ED1.2-90			90	146	0,2	0,0	0,0	0,4	0,0	3,2	6,8
31 ED1.3-0			0	126	2,3	2,8	1,2	26,3	0,8	0	3,9
32 ED1.3-10			10	120	0,6	0,8	0,0	7,1	0,1	3,3	6,5
33 ED1.3-20		3A	20	106	0,1	0,0	0,0	1,6	0,0	3,3	7,0
34 ED1.3-40			40	114	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	3,3	7,3
35 ED1.3-60			60	114	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,3	7,2
36 ED1.3-90			90	128	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,3	7,2
37 ED2.1-0			0	126	4,5	3,0	1,8	59,8	1,2	0	3,0
38 ED2.1-10			10	146	4,5	3,1	1,4	57,7	1,4	2,9	3,9
39 ED2.1-20		1A	20	135	3,9	2,0	0,8	45,9	1,1	2,9	4,4
40 ED2.1-40			40	137	3,2	0,5	0,1	29,0	0,7	2,9	4,7
41 ED2.1-60			60	137	3,0	0,0	0,0	19,4	0,5	2,9	5,0
42 ED2.1-90			90	141	2,4	0,0	0,0	10,3	0,2	2,9	5,0
43 ED2.2-0			0	127	2,4	2,7	1,9	40,8	0,7	0	4,2
44 ED2.2-10			10	133	0,8	1,5	0,2	16,9	0,2	3,1	6,2
45 ED2.2-20		2A	20	164	0,3	1,4	0,0	7,6	0,0	3,1	6,8
46 ED2.2-40	0,5		40	127	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	3,1	6,9
47 ED2.2-60			60	125	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	3,1	7,0
48 ED2.2-90			90	132	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	3,1	7,0
49 ED2.3-0			0	109	3,3	2,7	1,9	43,7	0,7	0	3,6
50 ED2.3-10			10	129	0,3	0,6	0,0	8,2	0,0	3,2	6,8
51 ED2.3-20		3A	20	150	0,3	0,6	0,0	6,5	0,0	3,3	6,9
52 ED2.3-40			40	137	0,1	0,0	0,0	1,7	0,0	3,3	7,1
53 ED2.3-60			60	132	0,4	0,0	0,0	0,7	0,0	3,3	7,1
54 ED2.3-90			90	156	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	3,2	7,1

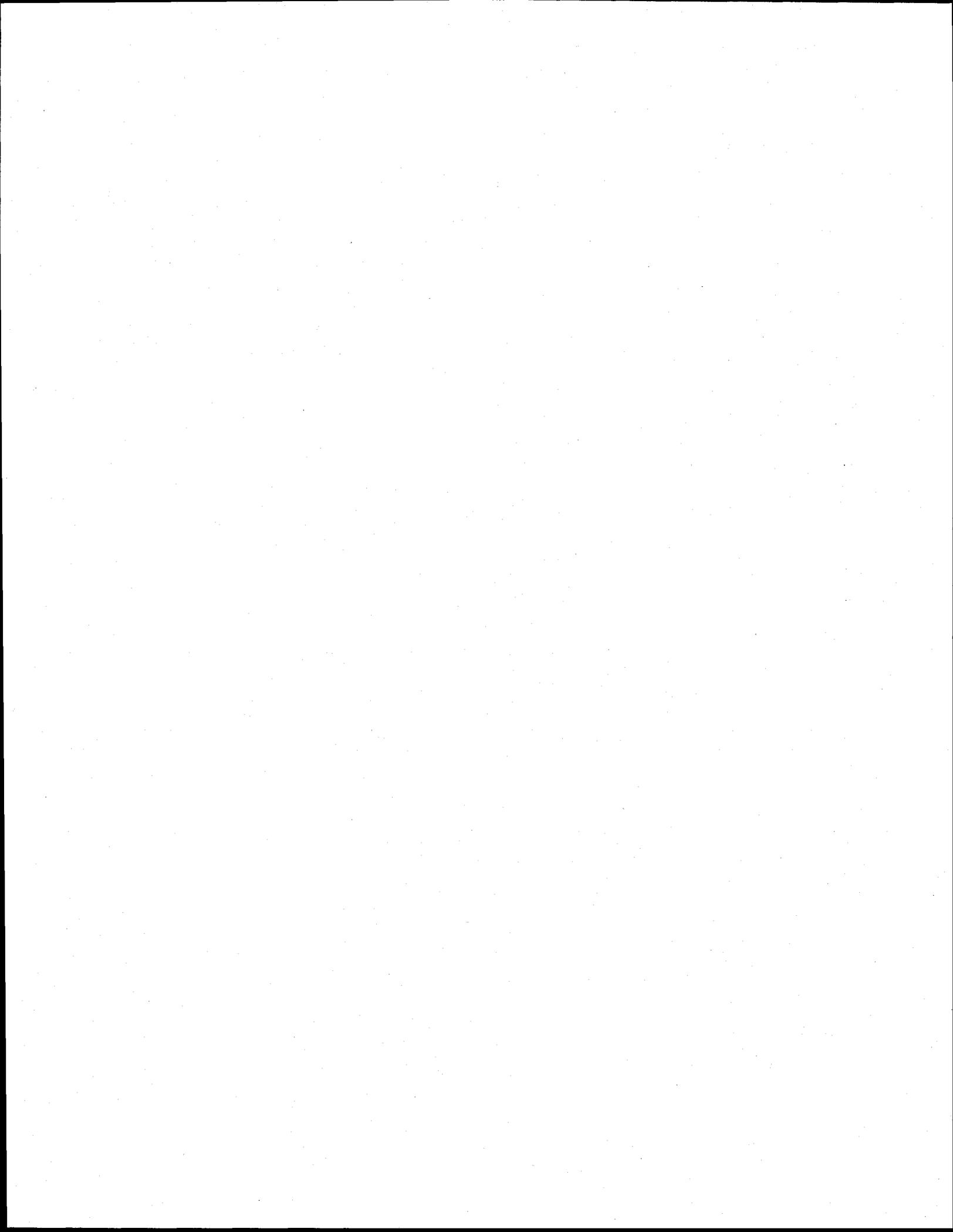
Annexe C : Synthèse des analyses et mesures effectuées sur les effluents électrochimiques

n0

Échantillon	[NaCl] M	I (A)	t (min)	Ca (mg/L)	Cu (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	U (V)	pH	
55 ED3.1-0			0	124	0,3	0,2	0,2	5,4	0,1	0	3,8	
56 ED3.1-10			10	128	0,2	0,2	0,0	3,8	0,0	2,9	5,6	
57 ED3.1-20		1A	20	139	0,1	0,2	0,0	2,2	0,0	2,9	6,4	
58 ED3.1-40			40	130	0,1	0,0	0,0	0,9	0,0	2,9	6,8	
59 ED3.1-60			60	142	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	2,9	6,9	
60 ED3.1-90			90	130	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	3	6,9	
61 ED3.2-0			0	126	0,2	0,2	0,2	4,1	0,0	0	4,4	
62 ED3.2-10			10	116	0,0	0,1	0,0	0,9	0,0	3,1	7,1	
63 ED3.2-20	0,75	2A	20	116	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	3,1	7,3	
64 ED3.2-40				40	114	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	3,1	7,5
65 ED3.2-60				60	123	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	3,1	7,4
66 ED3.2-90				90	110	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	3,1	7,4
67 ED3.3-0			0	123	0,3	0,2	0,2	5,4	0,1	0	3,8	
68 ED3.3-10			10	131	0,0	0,1	0,0	1,4	0,0	3,3	6,9	
69 ED3.3-20		3A	20	125	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	3,3	7,1	
70 ED3.3-40			40	143	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	3,2	7,3	
71 ED3.3-60			60	152	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	3,2	7,4	
72 ED3.3-90			90	124	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,2	7,4	
73 ED4.1-0			0	126	3,4	2,6	1,7	64,7	0,7	0	3,6	
74 ED4.1-10			10	131	1,9	2,0	0,5	42,6	0,5	2,9	5,8	
75 ED4.1-20		1A	20	126	0,7	0,9	0,1	22,5	0,0	2,9	6,6	
76 ED4.1-40			40	125	0,3	0,0	0,0	10,2	0,0	2,9	6,9	
77 ED4.1-60			60	138	0,2	0,0	0,0	6,0	0,0	2,9	7,0	
78 ED4.1-90			90	131	0,1	0,0	0,0	3,0	0,0	2,9	7,1	
79 ED4.2-0			0	123	3,7	2,7	1,8	72,5	0,8	0	3,7	
80 ED4.2-10			10	131	1,5	1,6	0,2	37,6	0,3	3,1	6,0	
81 ED4.2-20	1	2A	20	123	0,3	0,1	0,0	13,5	0,0	3,1	6,9	
82 ED4.2-40				40	127	0,1	0,0	0,0	5,0	0,0	3,1	7,0
83 ED4.2-60				60	134	0,1	0,0	0,0	2,0	0,0	3,1	7,2
84 ED4.2-90				90	124	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	3,1	7,2
85 ED4.3-0			0	125	3,5	2,8	1,7	64,2	0,8	0	3,5	
86 ED4.3-10			10	129	0,4	1,0	0,1	18,2	0,0	3,3	6,7	
87 ED4.3-20		3A	20	136	0,1	0,0	0,0	7,4	0,0	3,3	7,1	
88 ED4.3-40			40	136	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	3,2	7,3	
89 ED4.3-60			60	134	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	3,2	7,3	
90 ED4.3-90			90	135	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	3,2	7,3	

ANNEXE D

Dosage des ions chlorures



DOSAGE DES CHLORURES

Des dosages des ions chlorures (Cl^-) ont été réalisés selon le mode opératoire QuikChem Method 10-117-07-1-A (Quick chem FIA+, 8000series). La méthode utilisée est une analyse colorimétrique à l'aide de $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, réalisé à l'aide d'une chromatographie ionique. Le complexe de thiocyanate de fer est fortement coloré et absorbe fortement à une longueur d'onde de 480 nm. L'absorption mesurée correspond à une concentration en $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, elle même proportionnelle à la concentration en Cl^- . La gamme de calibration s'étend de 6 à 300 mg/L en Cl^- . L'analyse utilise un instrument de type Lachat Instrument 6645.

Des dégagements de chlore gazeux (Cl_2) se faisant sentir aux anodes du système de traitement électrochimique, une quantification des ions chlorures en amont et en aval de cette étape a été entreprise, afin d'évaluer la perte de Cl^- en Cl_2 . Le tableau ci-après présente les résultats obtenus au fil des boucles pour les traitements FE et AFE respectivement appliqués à TR23 et TR29. Ces résultats apparaissent inexploitable en raison de la nature même du milieu ($[\text{NaCl}] = 5,5 \text{ mol/L} - 319 \text{ g/L}$). À cette concentration de sel, la concentration en chlorure avoisine 193 g/L et aux vues de la gamme de calibration de la méthode d'analyse impose des dilutions des échantillons aqueux de l'ordre de 1000. Bien que l'échantillonnage des eaux de procédé soit effectué de manière aussi représentative que possible, le caractère saturé de la solution rend cette étape difficile, du fait de la subsistance de matière solide en solution. Lors du prélèvement de la solution pour dilution de l'échantillon cette même difficulté apparaît selon la zone liquide de prélèvement. En effet, un gradient de concentration saline apparaît au sein de l'échantillon. Une agitation de celui-ci ne peut répondre à la non représentativité de l'échantillon prélevé pour dilution. La moindre petite particule de sel prélevée apparaît fortement dans le

Annexe D : Dosage des chlorures

mesure de l'échantillon dilué à 1/1000 et est à l'origine des résultats « abérents » présenté ci-dessous.

Procédé - Sol	Boucles	Cl ⁻ mg/L		Perte Cl ⁻
		Initial	Final	
FE - TR23	1	95200	73200	23%
	2	104000	113000	-9%
	3	118000	140000	-19%
	4	140000	158000	-13%
	5	74800	153000	-105%
AFE - TR29	1	152000	146000	4%
	4	152000	180000	-18%
	5	166000	157000	5%

ANNEXE E

Étude technico-économique

Extrait de Mouton *et al.* 2007

**Procédé Orgametrox : Essais de traitabilité d'un sol contaminé
par extraction simultanée des HAP et du plomb**

Centre d'excellence de Montréal en réhabilitation de sites

Rapport de recherche No R-915

Préparé par :

Julia Mouton, Guy Mercier* et Jean-François Blais

Institut national de la recherche scientifique
Centre Eau, Terre et Environnement
490 rue de la Couronne
Québec, (Québec), Canada, G1K 9A9

* Responsable du projet

Tél : (418) 654-2633

Fax : (418) 654-2600

Courriel : guy_mercier@ete.inrs.ca

16 mars 2007

Document strictement confidentiel

1. ESTIMATION DU COUT DU PROCEDE A GRANDE ECHELLE

Le Tableau 23 présente une estimation des coûts de traitement pour un grand site contenant 100 000 t.m. de sol contaminé en HAP et en Pb. Le coût total de la construction et de l'installation est complètement amorti sur ce seul projet. Ce coût pourrait être ajusté après qu'une caractérisation détaillée ait été effectuée et qu'elle se confirme lors de l'application du procédé. Il faudrait de plus prévoir une période de design et construction de l'unité de 12 à 18 mois. Le sol traité est retourné sur le site. Le coût unitaire global présenté est de 137 \$/t.m. sèche mais la marge d'erreur est évaluée à 25% à ce stade de développement du design du procédé. La disposition du concentré de HAP représente une forte proportion du coût du procédé (17%). Comme les HAP ont une forte capacité calorifique, il sera pertinent pour la suite du développement du procédé de vérifier la possibilité de plutôt utiliser ces concentrés comme source de combustible dans les cimenteries, ou dans la cogénération pour la production d'électricité ou de vapeur, ce qui permettrait de réduire ce coût.

